

ANOMALE ANTEILE DER DIFFUSEN STREUUNG
ERLÄUTERT AN GUINIER-PRESTON-ZONEN

ROLF MARTIN REITER

*Diss
München
1985*

ANOMALE ANTEILE

DER DIFFUSEN STREUUNG

ERLÄUTERT AN GUINIER-PRESTON-ZONEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Rolf Martin Reiter
aus Gerstetten

München 15. April 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr.h.c. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schulz
3. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Amberger

Tag der mündlichen Prüfung: 16. August 1985

Inhalt

	Seite
Einleitung	1
Anwendungen	4
Modelle	6
3.1 Das System Aluminium-Kupfer	6
3.2 Das allgemeine Streubild der G.P.-Zone	8
3.3 Modelle zu den G.P.-Zonen	10
Diffuse Streuung	24
4.1 Phasenbestimmung	25
4.2 Verteilungsfunktionen	30
4.2.1 Verteilungsfunktion der Kupferatome in der Zone	34
4.2.2 Verteilung der Zonen im Kristall	37
4.3 Anomale Streuung	41
Experimente	47
5.1 Diffraktometer	47
5.2 Meßstrategie	49
5.3 Streuengeometrie	51
5.4 Messungen am DESY	52
Ergebnisse	55
6.1 Korrekturen der Messungen	55
6.2 Absorptionskorrektur	56
6.2.1 Das Meßverfahren für μ	56
6.2.2 Berechnung von μ	57
6.3 Polarisationskorrektur	60
6.4 Lorentzkorrektur	61
6.5 Messungen am Deutschen Elektronen Synchro- tron	62
6.6 Reduktion der Meßwerte	62
6.7 Ergebnisse der Münchner Messungen	63
6.8 Ergebnisse vom DESY	67

Auswertung	74
7.1 Skalierung der Messungen	74
7.2 Berechnung der theoretischen Intensitäten	76
7.2.1 Berechnung des Strukturfaktors	76
7.3 Interpretation der Weissenbergaufnahmen	82
7.3.1 Zweischichtmodell	82
7.3.2 Verhalten der diffusen Streuung vor dem Braggreflex	83
7.3.3 Temperaturfaktor im Geroldmodell	91
7.3.4 Experimentelle Bestimmung der Verteilung der Zonen im Kristall	93
7.4 Anpassung mit Programm GERFIT	99
7.5 Strukturbestimmung	106
7.5.1 SHELX-76 Verfeinerung	107
7.6 Bestimmung von F_{Al} und F_{Cu} mittels der Differenzenmethode	115
7.6.1 Näherungslösung	116
7.6.2 Bildung der Differenz für die zwei Wellenlängen	118
7.6.3 Differenzenverfahren mit exakter Gleichung	119
Zusammenfassung	128

Anhang

A		130
	1. Geroldmodell	130
	2. Einsetzen der Atomlagen	131
B		134
	1. Auflösungsbetrachtungen AWD	134
	2. Definition Senkrechtmessung	136
	3. Berechnung des Auflösungsvolumens	137
C		141
	1. Absorptionskorrektur	141
	2. Bestimmung von t	141
D		144
	R-Faktoren	144
E		146
	Tabelle der F_o , F_c aus SHELX-76	146
	Verfeinerung	
F		151
	Fouriertransformation	151
G		161
	Bibliographie	161
H		164
	Abbildungsverzeichnis	164
I		168
	Tabellenverzeichnis	168



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554811_0027

Einleitung

Leichtmetalle wie Aluminium spielen in der Technologie des 20. Jahrhunderts eine bedeutende Rolle. Überall wo es auf Gewichtsersparnis ankommt werden sie eingesetzt. Im Fahrzeugbau und vor allem im Flugzeugbau sind die Metalle Lithium, Magnesium, Aluminium und Titan unentbehrlich. Da Aluminium das dritthäufigste Element der Erdkruste ist, und dessen Dichte nur 2.7 g/cm^3 beträgt, ist es das am meisten verwendete Leichtmetall. Das Hauptvorkommen von Aluminium ist in den Alumosilikaten und deren Verwitterungsprodukten, den Tonen, fixiert. In weit geringerem Maße kommt Aluminium als Bauxit vor.

Da reines Aluminium für die technische Verwendung als Metall zu weich ist, wurde Anfang dieses Jahrhunderts mit Experimenten zur Duraluminiumgewinnung begonnen. Das heute gängigste Duraluminium enthält als Legierungsbildner Magnesium, wenn es eloxierbar sein soll, oder Magnesium und Kupfer, wenn auf besondere Härte Wertgelegt wird.

Die in dieser Arbeit untersuchte Legierung besteht aus Aluminium mit 1.67 Atomprozent Kupfer ohne Magnesium. Dadurch wird das System einfacher und die beobachteten Phänomene sind leichter zu verstehen.

Duraluminum entsteht, wenn man reinem Aluminium so kleine Mengen Legierungsmetalle beisetzt, daß sich bei der Abkühlung aus der Schmelze keine andere Kristallstruktur als die von reinem Aluminium bildet. Im System Aluminium-Kupfer würde als nächste Struktur CuAl_2 auftreten. Daß in dem vorliegenden Kristall nur vier Gewichtsprozent Kupfer enthalten sind, wurde mittels der Röntgenfluoreszenzmethode festgestellt. Aus den Röntgenbeugungsbildern konnte ermittelt werden, daß nur die Phase des α -Aluminium in den Kristallen auftritt. Kriterium für diese Feststellung ist die gegenüber reinem Aluminium unveränderte Gitterkonstante von 4.0494 Å. Außerdem traten keine Reflexe einer Phase CuAl_2 auf.

Schon in einem frühen Stadium der Arbeiten am System Aluminium-Kupfer wurden diffuse Streifen in der Nähe der Braggreflexe beobachtet. Damals kam man zu dem Schluß, daß sich die Kupferatome auf noch unbekannte Weise im ausgelagerten Kristall ansammeln und dort, aufgrund ihrer verglichen mit den Aluminiumatomen geringeren Größe, im umgebenden Kristall Verzerrungen erzeugen.

Ziel dieser Arbeit ist es, an dem eindimensional fehlgeordneten System der Guinier-Preston-Zonen den Einfluß der anomalen Streuung auf die diffuse Streuung zu erarbeiten. Dazu wird zunächst die Möglichkeit zur Phasenbestimmung der röntgenographischen Phasen besprochen. Anschließend wird die Verteilung der Zonen und dieser Einfluß auf die diffuse Streuung erarbeitet. Danach wird die Auswirkung der anomalen Streuung auf die bestehenden Modelle und die diffuse Streuung untersucht.

Im experimentellen Teil wird zunächst an Hand der dif-fusen Streuung eine ausführliche Diskussion über das Aus-sehen und die Verteilung der G.P.-Zonen dieses Kristalls geführt, um anschließend die Auswirkungen der anomalen Streuung zu zeigen.

Im letzten Teil der Arbeit wird ein Verfahren vorge-stellt, das die modellfreie Bestimmung der absoluten Struk-turfaktoren zusammen mit deren Vorzeichen erlaubt.

Die Messungen zur anomalen Streuung wurden an zwei ver-schiedenen Geräten mit den in Tabelle 1 stehenden Wellen-längen durchgeführt.

Wellenlänge (Å) ch=char. Str.	Messung München Anode	Messung Hamburg Synchrot.	Anregung von Cu
0.70926 ch	Molybdän	-	ja
1.27640 ch	Gold	ja	ja
1.385	Gold	-	nein
1.39217 ch	Kupfer	ja	nein
2.28962 ch	Chrom	-	nein

Tabelle 1: Verwendete Wellenlängen

Die k-Absorptionskante für Kupferatome liegt bei 1.38043 Å (1). Ist die eingestrahlte Energie größer, das heißt ist die Wellenlänge kleiner, so werden die Kupferatome angeregt und sie strahlen Röntgenlicht des gesamten K-Spektrums ab.

Anwendungen

Die normale Streuung unterscheidet sich von der anomalen Streuung in der Messung der Intensität, durch die Verwendung von Wellenlängen die weit genug von den Absorptionskanten der in der Substanz befindlichen Streuer entfernt ist. Von anomaler Streuung spricht man dann, wenn die Dispersionskorrekturfaktoren f' und, oder f'' einen merklichen Einfluß auf die gestreute Intensität ausüben. Dies tritt immer dann ein, wenn die eingestrahlte Energie im Bereich einer Absorptionskante einer in der Substanz befindlichen Atomsorte ist.

Die häufigste Anwendung ist der "Kontrasteffekt" den ein anomal streuendes Atom hinterläßt. Ist die eingestrahlte Energie geringfügig größer als die der Absorptionskante, so wird der Dispersionsfaktor f'' groß, wogegen f' noch "normal" bleibt. In diesem Fall trägt das anomal streuende Atom verstärkt zur allgemeinen Streuung bei. Führt man eine zweite Messung bei geringfügig kleinerer Energie als der der Absorptionskante aus, so wird der Korrekturfaktor f' sehr

klein, das heißt die Korrektur groß, während f'' wieder auf eine normale Größe zurückgeht. In diesem Fall ist der Streubeitrag des anomalen Streuers zur Gesamtstreuung je nach Größe von f' geringer.

Den so erzeugten "Kontrasteffekt" kann man in verschiedenen Bereichen anwenden. Die derzeit wichtigsten Nutzungen sind die Bestimmung der lokalen Atomanordnungen um einen anomalen Streuer und die Bestimmung der Phasenbeziehungen der gestreuten Wellen im Kristall. Einige weitere, aber noch nicht so entwickelte Methoden, sind die chemische Analyse und die Ortung von geringen Verunreinigungen im Kristallgitter.

In dem stark aufstrebenden Bereich der Strukturbestimmung von Makromolekülen spielt die anomale Röntgenstreuung eine bedeutende Rolle. Vor allem im Wellenlängenbereich von 23 Å bis 44 Å lassen sich die sonst schwer erfaßbaren OH^- Komponenten in einer Struktur bestimmen. In diesem Wellenlängenbereich sind die Absorptionskanten von Sauerstoff und der OH^- Gruppe, die aufgrund der anomalen Dispersion ihre Lage vor allem in Kristallen aus organischem Material verraten. Aber auch bei kürzeren Wellenlängen zwischen 1 Å und 5 Å liefert die anomale Streuung wichtige Aussagen zur Strukturbestimmung von Proteinen oder anderen Kristallen aus Makromolekülen, die Schwermetalle enthalten.

Diese Arbeitsgebiete waren bis vor wenigen Jahren Domänen für den Einsatz von Synchrotronstrahlung. Auch heute noch und auch in dieser Arbeit zeigt diese über einen riesigen Wellenlängenbereich sehr effektive Röntgenquelle in Bezug auf Intensität und Divergenzen der elektromagnetischen Strahlung ihre Überlegenheit gegenüber einer relativ starken Drehanode.

Modelle

Im folgenden wird der den Kristallen zu Grunde liegende Chemismus und anschließend eine zeitlich geordnete Abfolge von verschiedenen Modellen vorgestellt.

3.1 Das System Aluminium-Kupfer

Im System Aluminium-Kupfer können je nach Gewichtsanteil der einzelnen Komponenten die verschiedensten Phasen gebildet werden. Der in dieser Arbeit untersuchte Bereich liegt am aluminiumreichen Ende des Phasendiagramms (2).

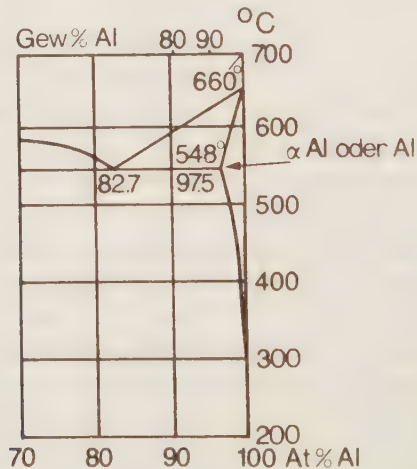


Abbildung 1: Phasendiagramm von Aluminium-Kupfer
Ausschnitt vom rechten Rand

Die mittels der Röntgenfluoreszenz erstellte Analyse der verwendeten Kristalle ergab 4 Gew % Kupfer; dies entspricht einem Anteil von 1.67 At %. Im Bereich dieser Zusammensetzung sind die Kupferatome bei Raumtemperatur im Aluminiumkristall nicht mehr löslich. Als Folge davon erhält man Ausscheidungen der Kupferatome.

Die Bezeichnung Zone für diese Ausscheidungen wurde erstmals von Preston (3) und Guinier (4) verwandt. Seither wird dafür generell der Begriff Guinier-Preston-Zone, abgekürzt G.P.-Zone, benutzt.

Der Verlauf der Entmischung der übersättigten Lösung von Kupfer in Aluminium zeigt vier verschiedene Stadien, deren Auftreten stark von der Auslagerungstemperatur abhängig ist. Von diesen vier Phasen gehören die θ - und die θ' -Phase zur tetragonalen Struktur von CuAl_2 , wobei die θ -Phase einer CaF_2 -Struktur ähnelt. Das hier interessierende Stadium ist eine Vorstufe dieser Phasen. Dazwischen existiert auch noch die θ'' -Phase, die man unter der Bezeichnung G.P.-II-Zonen in der Literatur finden kann.

Entscheidend für die Entstehung der Guinier-Preston-I-Zonen im Kristall ist die Temperatur nach dem Abschrecken aus der Homogenisierungstemperatur kurz unterhalb des Schmelzpunktes. Liegt die Temperatur, auf die abgeschreckt wird, nicht über 100°C bis 180°C und übersteigt die anschließende Auslagerungstemperatur nicht 100°C so entstehen ausschließlich die G.P.-I-Zonen. Die für diese Arbeit verwendeten Kristalle wurden bei zirka 540°C für drei Stunden getempert und dann in Eiswasser abgeschreckt. Die minimale Auslagerungszeit betrug sieben Monate bei Raumtemperatur.

3.2 Das allgemeine Streubild der G.P.-Zone

Die Abbildung 2 zeigt den Intensitätsverlauf im reziproken Gitter. Aus diesem Bild läßt sich entnehmen, daß die diffusen Streifen exakt durch die Punkte des reziproken Gitters verlaufen und genau parallel zu den $[100]$ -Richtungen ausgerichtet sind. Dies beweist, daß die Defekte planar sind und parallel zu den $\{100\}$ Flächen liegen.

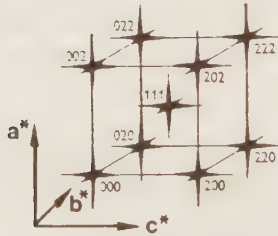


Abbildung 2: Schematischer Intensitätsverlauf

Aufgrund der kubischen Symmetrie des Aluminiumkristalls ist es selbstverständlich, daß in allen 3 $[100]$ -Richtungen solche Streifen auftreten. Dies ist auch zumindest teilweise in Abbildung 3, einer transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme, zu erkennen, die auch noch die Θ' -Phase enthält.

Da die gestreute diffuse Intensität in der Nähe der reziproken Gitterpunkte ein Maximum zeigt, ist es sicher, daß außer den Kupferschichten noch eine Fehlordnung vorliegt.



Abbildung 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme von G.P.-Zonen (5) (Dunkelfeldaufnahme)

Als erstes nehmen wir an, daß die Kupferatome die Aluminiumatome in einer einzigen (100)-Ebene ersetzen. Diese Veränderung im Gitter führte zu einem Streifen entlang [100], dessen Intensität gleichförmig verlaufen würde. Allerdings nimmt diese zu höheren Beugungswinkeln hin mit $|f_{\text{Cu}} - f_{\text{Al}}|^2$ ab.

Wenn man nun annimmt, daß einige (100)-Ebenen einer Zone mit Kupferatomen besetzt sind, müßte die Intensitätsverteilung im Bereich der Braggreflexe bei gleichem Abstand der Schichten zentrosymmetrisch sein und bei allen gleichartigen Reflexen identisch aussehen. Dies ist aber nicht der Fall. Im Gegenteil, die Hauptintensität der diffusen Streifen liegt asymmetrisch um die Braggreflexe verteilt, was sich nur mit einer Veränderung des Schichtabstandes der einzelnen atomaren Ebenen erklären läßt. Zusätzlich kann man ableiten, daß ein Zusammenhang zwischen dem Ersatz und einer Verschiebung der Atome bestehen muß.

3.3 Modelle zu den G.P.-Zonen

Die ersten Modelle wurden unabhängig von Preston (3) und Guinier (4) vorgeschlagen. Preston geht von einer (100)-Schicht aus, die fast alles Kupfer enthält. Guinier hat dagegen ein Zwei-Schichten-Modell favorisiert. Einigkeit bestand darin, daß die benachbarte Aluminiumschicht etwas näher an die Kupferschicht herangerückt ist. Die Übereinstimmung mit dem Experiment war nur qualitativ. Jagodzinski und Laves (6) zeigten, daß die meiste diffuse Intensität von den Verzerrungen herrührt und daß der Hauptanteil des Kupfers in einer und nicht in zwei Schichten der Zone lokalisiert ist. Bagaryatskii (7) berechnete den Intensitätsverlauf der diffusen Streuung und fand, fälschlicherweise, daß bei diesem Modell (6) keine Kleinwinkelstreuung aufträte.

Präziesre Strukturmodelle wurden von Gerold (8,10) und Toman (9) vorgeschlagen.

Nach Gerold's Modell sitzt eine einzige Kupferschicht zwischen zwei Aluminiumschichten, wobei letztere näher an die Kupferschicht heranrücken. Hierbei wird die Verschiebung gegenüber der ursprünglichen Lage fortschreitend vom Zentrum der Zone immer kleiner. Ab der 15. Schicht sind die Aluminiumlagen nicht mehr verschoben.

Toman's Modell (9) beruht auf einer allgemeineren Berechnung der diffusen Intensität. Er vermutete, daß mehrere Schichten in der Zone mit Kupferatomen besetzt sind und deshalb die Verzerrungen geringer sein sollten. Diese Annahme erlaubte ihm die Berechnung der Zusammensetzung und der Lage der Schichten in der Zone.

Zwischen beiden Modellen existiert eine gewisse Übereinstimmung. Der prinzipielle Unterschied besteht jedoch darin, daß Gerold eine einzige Kupferschicht annimmt, in der alles Kupfer konzentriert ist und das Verzerrungsfeld langsam nach außen hin abklingt. Toman dagegen behauptet, daß die Kupferatome in bis zu 10 Schichten verteilt sind, die Verzerrungen aber bereits nach der 4. Schicht abgebaut sind.

Bei beiden Modellen ist die Übereinstimmung des Intensitätsverlaufs der diffusen Streuung in der Nähe des (002)-Reflexes gut. Für den (004)-Reflex allerdings ist keine Übereinstimmung vorhanden. Ein Vergleich beider Modelle ist in Tabelle 2 dargestellt (10).

Gerold's Modell			Toman's Modell	
Schicht	μ_r (%)	ϵ_r (Å)	μ_r (%)	ϵ_r (Å)
0	100	0.000	100	0.000
1	0	0.202	50	0.788
2	0	0.181	39	0.311
3	0	0.174	30	0.069
4	0	0.159	23	0.006
5		0.145	17	0.000
6		0.131	13	0.000
7		0.117	9	
8		0.103	6	
9		0.089	4	
10		0.075	2	
11		0.061		
12		0.046		
13		0.032		
14		0.018		
15		0.004		

Tabelle 2: μ_r at% Kupfer der Schicht r
 ϵ_r Verschiebungsbetrag der Schicht r aus
der exakten Lage

Jagodzynski (11) hat mit Hilfe der Fehlordnungstheorie (12) gezeigt, daß zur diffusen Streuung nicht allein der unterschiedliche Formfaktor zwischen Kupfer und Aluminium und die Verzerrung des Gitters um eine Kupferabscheidung beitragen, sondern daß auch die Abstände der Zonen sowie deren Größenverteilung einen Einfluß auf die Braggreflexe und die diffuse Intensität in deren Nähe ausüben. Näheres siehe Abschnitt 4.2. Ebenso haben diese Größen einen Einfluß auf die Intensitäten um den (000)-Reflex.

Mit der Arbeit von Guinier (13) sind alle wesentlichen Veröffentlichungen bis zum Jahre 1959 abgedeckt.

Im Jahre 1960 fand Toman (14), daß er für sein vorgeschlagenes Modell (9) mehr als 100 % Kupfer in der G.P.-Zone benötigte (siehe auch (15)). Doi (16) hat daraufhin mit Hilfe von Toman's Daten eine Rechnung durchgeführt, deren Ergebnis ein Modell ergibt, das zwischen dem von Gerold und Toman mit ungefähr 100 % der Kupferatome in einer zentralen Schicht liegt. Dabei treten in der Nachbarschicht negative Kupferkonzentrationen auf.

James und Liedl (17) verwandten Doi's Ergebnisse, und fanden, daß im Zonenzentrum zirka 50 % der Kupferatome lokalisiert sind. Die Größe des Verzerrungsfeldes entspricht dem von Gerold. Die Übereinstimmung ihres Modells war aber nur im Bereich des (002)-Reflexes gegeben.

In all diesen Arbeiten wurden die Meßdaten als relative Intensitäten erfaßt. Nur Toman hat eine Zählrohrmessung durchgeführt. Weiterhin sind bei allen diesen Arbeiten die Daten nur entlang der [100]-Richtungen im reziproken Gitter gemessen worden.

Durch Überlegungen zur Bestimmung der röntgenographischen Phasen und der Strukturverfeinerung kamen Philipp (18), und Jagodzinski und Philipp (19) 1970 auf den Gedanken ihre Theorien am eindimensionalen Modell der Guinier-Preston-Zonen zu testen. Dazu benutzte Philipp die Messungen von Gerold (10). Dieser Teil seiner Dissertation von 1969 wurde nicht veröffentlicht. Aus seiner Arbeit aber ist zu entnehmen, daß sein Modell mit dem von Gerold weitgehend übereinstimmt. Lediglich die maximale Verschiebung der ersten Alu-

miniumschicht hat er geringer angesetzt. Ein Vergleich der gerechneten Struktur Faktoren mit denen, die aus dem Experiment von Gerold (10) stammen, zeigt gute Übereinstimmung.

Guillot und Grilhé (20) haben in ihrer Arbeit an Modellrechnungen die Abhängigkeit der diffusen Streuung in der Umgebung des (002)-Braggreflexes von der Größe und Verteilung der Zonen gezeigt. Sie variierten im Einzelnen die Konzentration der Kupferatome in den Zonen und deren Dicke, sowie den Durchmesser einer Zone und deren Verteilung im Kristall. Um die Verzerrungen in der Aluminiummatrix im Kristall zu berechnen, wurde die Beschreibung der Zone an einen Versetzungsring angelehnt. Die Verzerrungen aller Zonen im Kristall sind eine Funktion der gewählten Verteilungsfunktion. Zur Berechnung der verschiedenen Beiträge zur diffusen Streuung wird der Kristall in Volumenelemente zerlegt. Im Zentrum eines jeden solchen größeren Elements sei eine Zone. Setzt man eine homogene Verteilung der Zonen voraus, so ist klar, daß die atomaren Verschiebungen in allen Zonen gleich sind. Für die Definition eines Volumenelements benötigt man die Verteilung der Zonen im Kristall selbst. Es wird vorausgesetzt, daß die Zonen einer Ebene parallel zueinander sind, und daß andere Zonen einen vernachlässigbaren Einfluß auf die so entstehende diffuse Streuung haben sollen. Insbesondere heißt das, daß die weiteren [100]-Richtungen keinen Einfluß ausüben sollen. In der Abbildung 4 ist die Verteilung der Zonen in einer Ebene gezeigt.

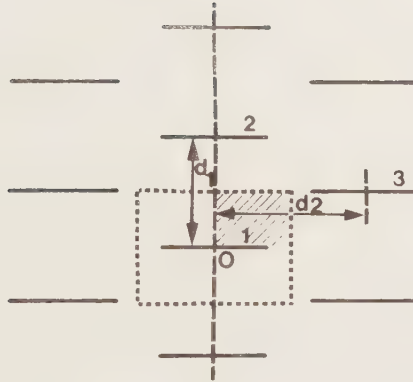


Abbildung 4: Verteilung der G.P.-Zonen in einer Ebene nach Guillot.

Die räumliche Verteilung wird durch Drehen dieser Ebene um die Mittelachse erzielt. Dadurch bleibt die Zylindersymmetrie der Zonen erhalten. Eine Anordnung der Zonen auf einem Überstrukturgitter wird somit auch vermieden, da durch die Drehung eine mittlere Orientierungsverteilung in allen Richtungen zur Achse entsteht. Auf diese Weise ist nun die Verteilungsfunktion aufgebaut worden. In dem schraffierten Gebiet der Abbildung 4 werden die Verzerrungen berechnet, da durch die Eigensymmetrie (Zentrosymmetrie) der Zonen und auf Grund der Rotation die weiteren Strukturelemente aufgebaut werden. Es ist klar, daß zur vollständigen Beschreibung der

diffusen Streuung auch noch weiter entfernte Zonen als die in Abbildung 4 mit 1, 2 und 3 bezeichneten zu berücksichtigen sind. Zur Berechnung der diffusen Streuung waren die Autoren auf die nächsten Nachbarn beschränkt. Die stärkeren Verzerrungen bei den inneren Schichten einer Zone wurden ähnlich dem Ansatz von Gerold in die Rechnung eingebracht, da der Ansatz von Burger nur für schwächere Verzerrungen gültig ist.

Guillot und Mitarbeiter [21] haben auf der Basis der oben beschriebenen Arbeit [20] die experimentellen Daten und die Rechnungen verglichen. Nach der Variation der verschiedenen Parameter der Rechnung und der Anpassung der mittels Film-methode gemessenen Intensität in der Umgebung des (002)- und (004)-Reflexes, kamen sie zu den in Tabelle 3 stehenden Ergebnissen.

Ein Kristall wurde für 10 Stunden bei Raumtemperatur nach der Homogenisierung ausgelagert. Ein weiterer ist 10 Tage und ein dritter 50 Tage ausgelagert worden.

	15 Std	10 Tage	50Tage
Durchmesser der Zonen (Å)	24	28	36
Abstand d_1 (Abb. 4) (Å)	108	112	112
	≈ 55 Schichten		
Abstand d_2 (Abb. 4) (Å)	60	68	88
	≈ 30-40 Schichten		
Strukturfaktor f'/f (Konzentration gelöster Kupferatome pro Zelle)	1.33	1.33	1.33

Tabelle 3: Ergebnisse von Guillot

Naudon und Mitarbeiter (22) untersuchten die Kleinwinkelstreuung an Einkristallen der Zusammensetzung Aluminium 4 Gewichtsprozent Kupfer mit Guinier-Preston-Zonen. Sie haben den zu messenden Kristall bei 540 °C getempert und anschließend abgeschreckt. Die Auslagerung fand für 14 Stunden bei 60 °C statt. Dadurch wird der Abscheidungsprozess beschleunigt. Für die anschließende Messung bei Raumtemperatur sind dann keine großen Änderungen an den Zonen mehr zu erwarten. Es wurde fokussierend mit monochromatischer Strahlung (vermutlich Kupfer) gemessen. Die Autoren finden zwei verschiedene Maxima in der Kleinwinkelstreuung, die einmal auf der [100]- und zum zweiten auf der [110]-Richtung mit unterschiedlicher Entfernung vom Zentralreflex liegen. Aus dem Abstand für die [100]-Richtung werden Zonenabstände von 45 Å parallel zu dieser Richtung angegeben. Der Durchmesser der Zonen beträgt 23 Å. Das Maximum in [110]-Richtung, das um einen Faktor $\sqrt{2}$ näher am (000)-Reflex liegt, wird nicht schlüssig interpretiert.

Auvray und Mitarbeiter (23) versuchten als Erste eine getrennte Bestimmung der Streubeiträge der Zusammenlagerungen von Kupfer und Aluminium, sowie des Verzerrungsfeldes. Sie haben hierzu das in Abbildung 5 schraffierte Gebiet im reziproken Raum mittels eines Zählrohrs ausgemessen.

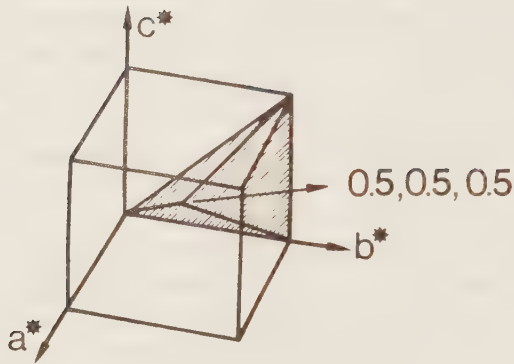


Abbildung 5: Von Auvray gemessenes Volumen

Zusätzlich wurden in einer Computersimulation mit 108000 Atomen die lokalen Anordnungen gerechnet. Zusammenfassend kann man sagen, daß in den Zonen alle Kupferatome versammelt sind, das heißt die Matrix ist kupferfrei. Der Kristall enthält eine Mischung aus Einschicht- und Mehrschichtzonen. Die Atomabstände der Kupferatome in der Zone sind ähnlich denen der Aluminiumatome in der Matrix. Die erste zur Zentralschicht benachbarte Aluminiumschicht ist stärker zum Zentrum hin verschoben als bei Gerold. Das gesamte Spannungsfeld aber ist schneller abgebaut. Die Aluminiumschichten sind gebogen.

Parallel zu den mit Röntgenstrahlung durchgeführten Arbeiten haben in den letzten Jahren mehrere Autoren über Arbeiten mit dem Elektronenmikroskop berichtet. Bis auf Abe und Mitarbeiter [24] haben sich alle fast ausschließlich mit der θ' -Phase beschäftigt [25], [26], [27], [5], [28], [29], [30], [31], [32], [33].

Abe (24) bearbeitet das Problem der G.P.-Zonen mit dem Feldionenmikroskop. Er vergleicht dabei die Abbildungen von reinem Aluminium mit denen der Legierung. Hierzu wurden die Spitzen auf die Temperatur von kaltem Heliumgas abgekühlt und Neon als Abbildungsgas benutzt. Für einen Kristall mit G.P.-I-Zonen ergaben sich plattenförmige Anordnungen der Schichten mit einem mittleren Durchmesser von 40 Å für die Zone, und einer nicht genau festzulegenden Dicke. Die Zonenränder haben Vorsprünge und Löcher.

Blaschko und Mitarbeiter (34) haben nicht exakt die gleiche Zusammensetzung der Legierung mit Aluminium und 4 Gew% Kupfer, sondern mehrere verschiedene Legierungen, die unter anderem auch Kupfer enthielten, bearbeitet. Sie untersuchten mittels diffuser Neutronenstreuung die allerersten Bildungsstadien der G.P.-Zonen nach dem Abschrecken der Kristalle. Alle Proben zeigten bei kleineren Wellenvektoren ($<1 \text{ Å}^{-1}$) elastisch diffuse Streuung, die mit zwei verschiedenen Guinieradien beschreibbar ist. Der kleinere Radius ändert sich im Verlauf der Auslagerungszeit nicht und deutet auf das Vorhandensein von kleinen Teilchen hin, die durch die weitere Entmischung nicht beeinflusst werden. Der größere Radius jedoch ist stark zeitabhängig und beschreibt die Größe der Zonen. Für längere Auslagerungszeiten wurde ein nochmaliges Wachstum beobachtet, für kurze Zeiten aber eine Abnahme des Radius. Erklärbar ist dies mit der Entstehung größerer aber verdünnter Zonen, die dann im Laufe der Zeit wieder kleiner und dichter werden. Danach setzt das normale Wachstum der Zonen ein.

Prieto, Lengeler und Schwahn (35) haben zwei Aluminium-Kupfer-Legierungen mit verschiedener Kupferkonzentration mittels Neutronen-Kleinwinkelstreuung untersucht. Zusätzlich wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Die von den Autoren verwendeten Kristalle hatten Kup-

ferkonzentrationen von ≈ 1 beziehungsweise 1.85 At%. Jeweils eine polykristalline Legierung dieser Zusammensetzung wurde bei 22°C beziehungsweise 100°C ausgelagert. Durch diese Maßnahme erzielten sie vier verschiedene Zustände innerhalb des Entstehungsbereiches von G.P.-I-Zonen. Die Beschreibung der Zonen erfolgt über einen Versetzungsring mit den freien Parametern $X_{\alpha n}$, dem Radius R der Zone und dem Burgersvektor des Rings, wobei α den Bruchteil des Kupfers in der Zone und n die Anzahl der Ebenen einer Zone beschreiben. Das Produkt $X_{\alpha n}$ erwies sich sehr stark von der Kupferkonzentration c_0 und der Auslagerungstemperatur T_A abhängig. $X_{\alpha n}$ und damit auch X_{α} sind wesentlich kleiner als eins. Auch der Zonenradius R ist stark von c_0 und T_A abhängig.

Da im weiteren Verlauf der Ausführungen öfter auf das Modell von Gerold (8,10) eingegangen wird, soll es an dieser Stelle etwas näher erläutert werden.

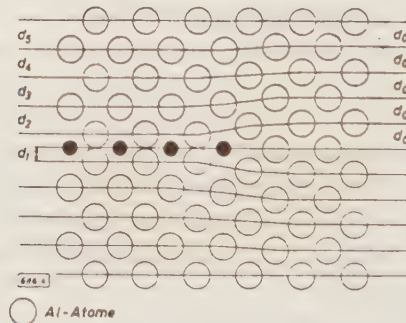


Abbildung 6: Zonenmodell nach Gerold (10)

Gerold geht davon aus, daß sich die Kupferatome im Wirtsgitter auf deren Gitterplätze setzen und dabei mehr oder weniger kreisförmige Scheiben bilden, die nur eine Atomlage mächtig sind. Da aber die Kupferatome zirka 10 % kleiner sind als die Aluminiumatome, rücken die Nachbarschichten näher heran, so daß Verzerrungen entstehen, die mit zunehmendem Abstand von der Kupferschicht immer geringer werden. Dieser Sachverhalt läßt sich in einfacher Weise über eine Summe von Kosinustermen und durch einzelne unterschiedliche Atomformfaktoren berechnen. Unterschiede in den einzelnen Modellen von Gerold treten dadurch auf, daß der Abbau der Verzerrungen verschieden schnell angesetzt wird.

Im Anhang A sind die Gleichungen zur theoretischen Berechnung des Geroldmodells aufgezeigt. Dieses dort beschriebene Verfahren ist die Grundlage für die Berechnung praktisch aller verwendeten Modellkurven.

Auch das von Philipp (18) vorgeschlagene Modell ist auf diese Weise berechnet worden, da er nur den Betrag des ersten Verzerrungsparameter α_1 gegenüber Gerold geringer ansetzt. Ausgehend von dieser Tatsache wurden für zwei gerechnete Modelle nach Philipp die gleichen Funktionen wie bei Gerold zur weiteren Belegung der α angesetzt. Die daraus resultierenden berechneten Kurven sind in Abbildung 7 als Modell Philipp 1 und 2 miteingezeichnet.

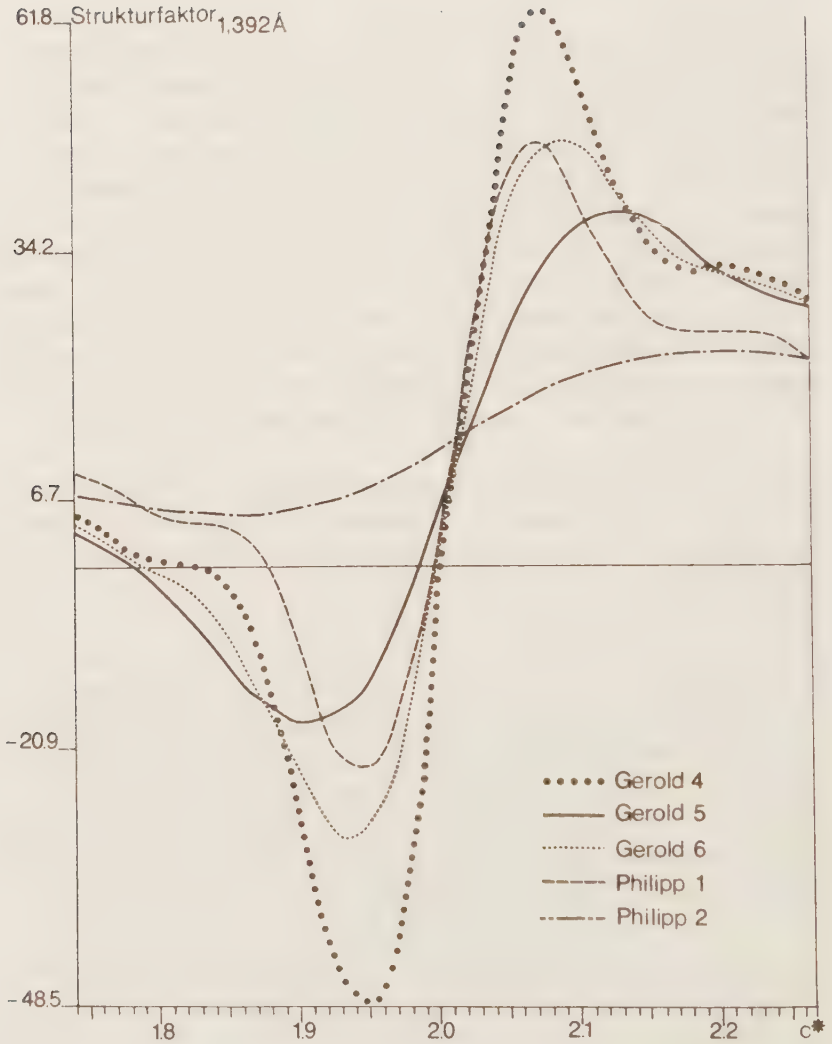


Abbildung 7: Modellrechnungen: Modelle 4, 5 und 6 nach Gerold und die mit dem identischen Ansatz gerechneten Struktur faktoren nach Philipp

Abgesehen von Philipp (16), Guillot und Grilhé(20) und Guillot et. al. (21) haben alle oben erwähnten Autoren nur den (000)- oder den (002)-Reflex zur Diskussion ihre Ergebnisse herangezogen. Der (004)-Reflex jedoch hat wegen seines geringen weiteren Informationsgehaltes auch keinen Beitrag zur Entscheidung zwischen den Modellen liefern können.

Ein endgültiges Bild der Guinier-Preston-I-Zonen ist schwer zu erstellen, da die Vorgeschichte der Kristalle einen bedeutenden Einfluß auf das Aussehen der Zonen hat. Gemeinsam scheint jedoch allen Arbeiten zu sein, daß die G.P.- I-Zonen zentrosymmetrisch sind. Diese Annahme wird im weiteren Verlauf der Arbeit, wenn nicht anders vermerkt, vorausgesetzt.

Diffuse Streuung

Im folgenden Abschnitt werden die Komponenten vorgestellt, die einen wichtigen zusätzlichen Einfluß auf die diffuse Streuung ausüben.

Die allgemeine Streugleichung nach (50) lautet:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Gl. (4.1)}$$

Zerlegt man Gleichung (4.1), so gilt:

$$F_{hkl} = \sum_{j=-N/2}^{N/2} f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \cdot \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{Gl. (4.2)}$$

mit $N+1$ Atomen, N =gerade

Für zentrosymmetrische Kristalle verschwindet der zweite Teil in der letzten Gleichung.

Übrig bleibt:

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cdot \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{Gl. (4.3)}$$

als die Strukturamplitude.

Da die Guinier-Preston-Zonen im allgemeinen zentrosymmetrisch sind, kann diese Gleichung als Grundlage zur Berechnung der Intensität einer Zone verwendet werden.

4.1 Phasenbestimmung

Die Phase einer zentrosymmetrischen Struktur ist entweder 0 oder π , das heißt, in Phase oder gegenphasig.

Für ein Einkomponentensystem, also einen Kristall mit nur einer Atomsorte und einer zentrosymmetrischen Struktur, kann das mittels des Zeigerdiagramms in Abbildung 8 veranschaulicht werden. Es sind wie hier nur die Realteile darzustellen.

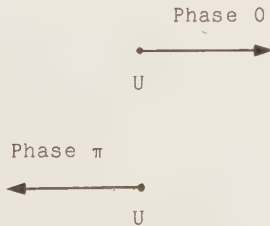


Abbildung 8: Phasenbeziehung eines zentrosymmetrischen Kristalls mit einer Komponente

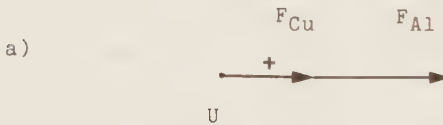
Im vorliegenden Fall wird der Gesamtstrukturfaktor aus der Summe von zwei einzelnen Strukturfaktoren gebildet.

Im weiteren Verlauf sei der Kupferstrukturfaktor als positiv vorausgesetzt. Für den Gesamtstrukturfaktor sind dann drei Fälle zu unterscheiden:

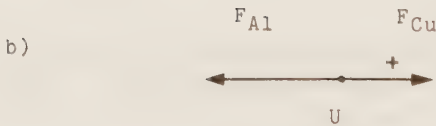
$$\begin{array}{rcl}
 & & > 0 \\
 F_{\text{Cu}} + F_{\text{Al}} & = & 0 \\
 & & < 0
 \end{array}
 \qquad \text{Gl. (4.4)}$$

Unter der obigen Voraussetzung bedeutet dies für den Strukturfaktor des Aluminiums:

Fall 1: $F_{\text{Cu}} + F_{\text{Al}} > 0$



bei gleichem Vorzeichen



bei ungleichen Vorzeichen

Abbildung 9a: Phasenbeziehungen für $F_{\text{Cu}} + F_{\text{Al}} > 0$
 zentrosymmetrisch ohne f'' Einfluß
 $\lambda = \text{konstant}$

Fall 2: $F_{Cu} + F_{Al} = 0$

Dies wird erreicht, wenn $|F_{Al}|$ einmal gleich groß wird wie $|F_{Cu}|$ und die Vorzeichen umgekehrt sind. Dabei wird der Beitrag von f'' noch nicht berücksichtigt.

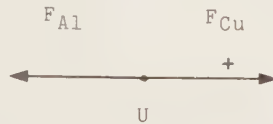


Abbildung 9b: Phasenbeziehung für $F_{Cu} + F_{Al} = 0$
zentrosymmetrisch ohne f'' Einfluß
 $\lambda = \text{konstant}$

Fall 3: $F_{Cu} + F_{Al} < 0$

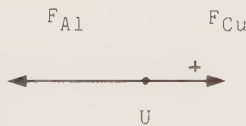


Abbildung 9c: Phasenbeziehung für $F_{Cu} + F_{Al} < 0$
zentrosymmetrisch ohne f'' Einfluß
 $\lambda = \text{konstant}$

Den Einfluß von f' auf die gestreute Intensität ersieht man aus Gleichung (4.14). Da der f' -Korrekturfaktor für Aluminium im Bereich der verwendeten Wellenlängen klein ist (siehe Tabelle 10), hat nur f' von Kupfer einen Einfluß auf die Intensität, bei Veränderung der Wellenlänge. Im folgenden soll $f'_{Cu}(\lambda_1)$ größer sein $f'_{Cu}(\lambda_2)$. Die Intensitäten ändern sich dann für die einzelnen Fälle wie in Tabelle 4 beschrieben.

Fall	Intensitätsverhältnis
1a	$I_1 > I_2$
1b	$I_1 > I_2$
3	$I_1 < I_2$

Tabelle 4: Einfluß von f' auf die diffuse Intensität für verschiedene Kombinationen der Pasen

Für den Fall 2 tritt dann wieder Intensität im reziproken Gitter auf.

Diese Darstellungsweise gilt solange f'' keinen nennenswerten Beitrag zur Streuung leistet. Der Einfluß von f' zeigt sich hierbei nur in der Verlängerung oder Verkürzung der Vektoren.

Kommt die eingestrahelte Energie in die Nähe der Absorptionskante, so gewinnt f'' einen Einfluß auf die Intensität und muß in das Zeigerdiagramm aufgenommen werden. Für den zentrosymmetrischen Fall kann f''^2 , also der Beitrag zur Intensität, nur addiert oder subtrahiert werden. In unserem Beispiel soll nur das Kupferatom einen merklichen f'' Beitrag erhalten. Die Absorptionskante für Aluminium ist bei 7.9511 Å (1) und somit sehr weit entfernt von den benutzten Wellenlängen.

Da für den Fall der Guinier-Preston-Zonen, in denen das Kupfer nur in einer Schicht lokalisiert ist, der Strukturfaktor des Kupferbeitrags als positiv angesetzt wird, der Gesamtstrukturfaktor aber gelegentlich sein Vorzeichen wechselt, muß dies am Aluminiumstrukturfaktor liegen. Dadurch erhält man eine Abfolge der Realisierung der einzelnen Fälle für die Phasen. Ein [100]-Gitterstab sei als Beispiel erwähnt (siehe Abbildung 29). Bis $\lambda=1.7$ errechnet man den Fall 1; von $\lambda=1.7$ bis $\lambda=2.0$ den Fall 3 und dann wieder bis $\lambda=3.7$ den Fall 1. Im Bereich von $\lambda=1.7$ bis $\lambda=1.8$ kann auch Fall 2 eintreten. Diese Vorzeichenbeziehungen gelten für das Geroldmodell 4 (10). Ohne Berücksichtigung von f'' bedeutet das, daß an manchen Stellen im reziproken Gitter die diffuse Streuung verschwindet. Völlig verschwinden sollte sie aber nicht für die Wellenlängen, für die f''^2 merklich von Null verschieden ist. Diese Komponente liefert dann immer noch einen Streubeitrag. Sie entscheidet sogar ob Intensität im Beugungsbild auftritt, wenn die Summe der Realteile klein ist.

Für eine azentrische Struktur hat man noch die imaginäre Achse in das Zeigerdiagramm einzuführen. Dies ist in Abbildung 10 zu sehen. Der neue Strukturfaktor setzt sich aus der Vektoraddition der einzelnen Vektoren zusammen.

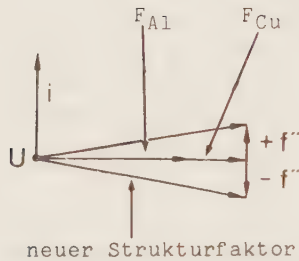


Abbildung 10: Phasenbeziehung im azentrischen Fall

4.2 Verteilungsfunktionen

Es wird angenommen, daß gleichgroße Zonen zwar eine vom Grundgitter verschiedene Struktur haben, eine Fernordnung des Ursprungs aber für die Zonen im Kristall erhalten bleibt. Das Wirtsgitter sei insofern perfekt, als die Gittergeometrie nicht gestört ist. Für die Betrachtung der Verteilung der Zonen genügt es in erster Näherung, nur die Verteilung der zentralen Kupferschichten zu beachten. Befinden sich auch Kupferatome außerhalb dieser Schicht, so ist wie später gezeigt nur eine andere Funktion anzusetzen. Die im folgenden dargelegten Ansätze sind von H. Jagodzinski (37).

Man geht von zwei verschiedenen Strukturen aus, die folgendermaßen beschrieben werden können:

$$f_1(\vec{r}) = \sum_{\nu} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\nu}) * f_{\nu}(\vec{r}) \quad 1.\text{Struktur} \quad \text{Gl. (4.5)}$$

$$f_2(\vec{r}) = \sum_{\mu} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\mu}) * f_{\mu}(\vec{r}) \quad 2.\text{Struktur} \quad \text{Gl. (4.6)}$$

* $\hat{=}$ Faltung

Ihre Fouriertransformierten sind die bekannten Struktur-faktoren $F_1(\vec{k})$ und $F_2(\vec{k})$.

In der folgenden Betrachtung soll $b(\vec{r})$ eine rechteckförmige Kastenfunktion sein. Ein komplizierteres Aussehen der Zonen bedeutet nur, daß die Kastenfunktion $b(\vec{r})$ in eine andere, zum Beispiel $s(\vec{r})$ und nach der Fouriertransformation in $S(\vec{k})$ übergeht.

Die Verteilung der Zonen sei durch

$$d(\vec{r}) = \sum_{\vec{m}} (\vec{r} - \vec{m}) \quad \text{Gl. (4.7)}$$

wiedergegeben, wobei $\vec{m}$ die Lage des Zentrums der Kasten-funktionen beschreibt.

Ist nun $\ell(\vec{r})$ das Gitter im Realraum mit dem Ursprung in 0, erhält man folgenden Ausdruck für das Streupotential:

$$\ell(\vec{r}) * f_1(\vec{r}) + [\ell(\vec{r}) * b(\vec{r})] * [f_2(\vec{r}) - f_1(\vec{r})] * d(\vec{r})$$

G1.(4.8)

Das Hinzufügen der Kastenfunktion zum periodischen Anteil $f_1(\vec{r})$ wird durch das Abziehen derselben Bereiche -2. Glied des Ausdrucks (4.8)- vom normalen Gitter wieder ausgeglichen. Um daraus nun die diffuse Streuung zu erhalten, wird (4.8) transformiert, und man erhält:

$$L(\vec{R}) \cdot F_1(\vec{R}) + [L(\vec{R}) * B(\vec{R})] \cdot [F_2(\vec{R}) - F_1(\vec{R})] \cdot D(\vec{R})$$

und für die Intensität $\sqrt{I}$:

$$| L(\vec{R}) \cdot F_1(\vec{R}) + [L(\vec{R}) * B(\vec{R})] \cdot \Delta F(\vec{R}) \cdot D(\vec{R}) |^2 = I$$

Berechnet man das Betragsquadrat so folgt:

$$\begin{aligned} & | L(\vec{R}) \cdot F_1(\vec{R}) |^2 + \{ [L(\vec{R}) \cdot F_1(\vec{R})] \cdot [L(\vec{R}) * B(\vec{R})] \cdot \\ & \cdot \Delta F(\vec{R}) \cdot D(\vec{R}) + \text{conjg} \} + | [L(\vec{R}) * B(\vec{R})] \cdot \Delta F(\vec{R}) \cdot \\ & \cdot D(\vec{R}) |^2 = I \end{aligned}$$

G1.(4.9)

Das erste Glied der Gleichung (4.9) und das zweite, die $\{ \}$, stellen zwei modulierte Gitter dar. Daraus folgt, daß sie nur zu den scharfen Reflexen einen Beitrag liefern. Die diffuse Streuung wird also nur durch den Ausdruck

$$| [L(\vec{R}) * B(\vec{R})] \cdot \Delta F(\vec{R}) \cdot D(\vec{R}) |^2 = I_{\text{diff}} \quad \text{Gl. (4.10)}$$

repräsentiert.

Diese Gleichung zeigt nun, daß auch die Verteilungsfunktion $D(\vec{R})$ einen Einfluß auf die diffuse Streuung hat.

Die Rücktransformation der Gleichung (4.10) ergibt mit:

$$l(\vec{R}) = l(-\vec{R}) \quad \text{und} \quad b(\vec{R}) = b(-\vec{R}) \quad \text{Gl. (4.11)}$$

was die Zentrosymmetrie ausdrückt:

$$\begin{aligned} & [l(\vec{R}) \cdot b(\vec{R})] * \Delta f(\vec{R}) * d(\vec{R}) * [l(\vec{R}) \cdot b(\vec{R})] \\ & * \Delta f(-\vec{R}) * d(-\vec{R}) = [l(\vec{R}) \cdot b(\vec{R})] * [l(\vec{R}) \cdot b(\vec{R})] * d(\vec{R}) * d(-\vec{R}) \\ & * \Delta f(\vec{R}) * \Delta f^*(-\vec{R}) \end{aligned} \quad \text{Gl. (4.12)}$$

mit $\Delta f^* =$ Konjugiertkomplexe zu Δf

Die Faltung $d(\vec{R}) * d(-\vec{R})$ im Ausdruck (4.12) ist die Pattersonfunktion der Verteilung, und damit automatisch zentrosymmetrisch.

Es sei ausgeschlossen, daß sich die Spannungsfelder der einzelnen Zonen überlappen können. Die minimale Kastengröße entspricht dann dem Spannungsfeld. Der kleinste Abstand von zwei Zonen ist für diesen Fall eine Kastenlänge. Für die Zonen betrachtet heißt das, daß zwei benachbarte Zonen, unabhängig davon in welche Raumrichtung man sieht, sich nicht durchdringen können. Größere Abstände sind durchaus zulässig. Eine minimale Berührung an den Randbereichen hat keinen Einfluß.

4.2.1 Verteilungsfunktion der Kupferatome in der Zone

Es ist nun das Verhalten der diffusen Streuung für die einzelnen Verteilungsarten des Kupfers in der Zone zu untersuchen. Wichtig ist hierbei, daß die Fernordnung erhalten bleibt. Das bedeutet, daß das Zentrum der nächsten Zone sich auf einem ganzzahligen Vielfachen des Startgitterpunktes befindet.

Die im folgenden als f_1 bezeichnete Struktur ist die gemittelte Struktur. Für diese Betrachtungen hier kann man in ihr auch das aus Aluminiumatomen aufgebaute Wirtsgitter sehen, da der Anteil der Kupferatome im Gesamtkristall gering ist. Der mit f_2 bezeichnete Anteil stellt die Abweichung von der gemittelten Struktur dar.

Es werden nun zwei verschiedene Betrachtungsweisen für die Struktur der Funktion $b(\vec{r})$ gezeigt:

Fall 1

Abbildung 11a: Kastenfunktion mit angedeuteten Verzerrungen
Striche unterhalb 0 deuten die unge störte Lage der Aluminiumatome an

Für die weitere Betrachtung wird das Verzerrungsfeld weggelassen, da dessen Streubeitrag nur in der Nähe der Braggreflexe auftritt. In der Abbildung 11b ist in den, durch Schraffur angedeuteten Kasten, nur noch der Kupferstreubeitrag eingezeichnet. Die Höhe des Kastens entspricht der Kupferkonzentration in der zentralen Schicht einer Zone. Sie beträgt in diesem Fall = 1.

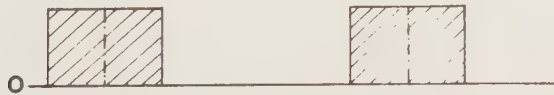


Abbildung 11b: Kastenfunktion ohne Verzerrungsfeld
(Es ist nur der Kupferanteil in die Kastenfunktion genommen.)

Die Fouriertransformierte von Δf in diesem Fall ist $\Delta F = \text{konstant}$. Das heißt die Fouriertransformierte dieser δ -Funktion ist konstant, die diffuse Streuung also ist im reziproken Raum gleichmäßig verteilt. Dies betrifft nur die diffuse Streuung, die von den Kupferatomen herrührt.

Fall 2

Hier wird die Verteilung der Kupferatome in der Zone durch zwei verschiedene Funktionen beschrieben. In der Abbildung 12a ist noch die gesamte Struktur zu sehen.

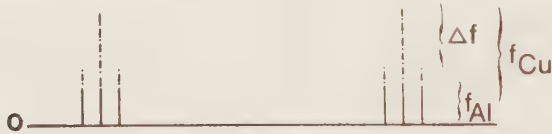


Abbildung 12a: Gemittelte Struktur mit G.P.-Zonen
Kupfer auch außerhalb der zentralen Schicht

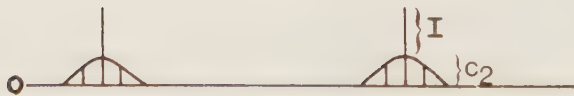


Abbildung 12b: Inhalt der Kastenfunktion für G.P.-Zonen
Kupfer auch außerhalb der zentralen Schicht

Nach Abzug der gemittelten Struktur bleibt der Inhalt der Kastenfunktion übrig (siehe Abbildung 12b).

Diese Struktur kann wie in Abbildung 12b angedeutet aus zwei Anteilen zusammengesetzt werden. Die Struktur I ist wie im Fall 1 eine δ -Funktion allerdings mit einer anderen Höhe, da die Kupferatome aus der zentralen Schicht abgezogen werden. Dieses Kupfer in den Nachbarschichten und der Rest der zentralen Kupferschicht kann mit einer Gaußfunktion beschrieben werden. Deren Aussehen wird von der Höhe c_2 und von der Halbwertsbreite bestimmt, die von der Anzahl der weiteren mit Kupfer besetzten Nachbarschichten abhängt. Die daraus resultierende diffuse Streuung ergibt sich aus den zwei Anteilen. Der Erste ist äquivalent dem aus Fall 1 mit einer anderen Höhe. Der Zweite ist die Fouriertransformierte der Gaußfunktion. Dies ist wieder eine Gaußfunktion, die immer schmaler wird je breiter die Gaußfunktion im Kristallraum ist. Das heißt, je mehr benachbarte Schichten der Zentralschicht mit Kupferatomen besetzt sind, desto schärfer wird die diffuse Streuung und umso näher liegt sie am Braggreflex.

4.2.2 Verteilung der Zonen im Kristall

Im folgenden wird nun die Verteilung der Zonen selbst erarbeitet. Hierbei sind zwei wichtige Fälle zu unterscheiden.

Erstens: Die Fernordnung bleibt erhalten

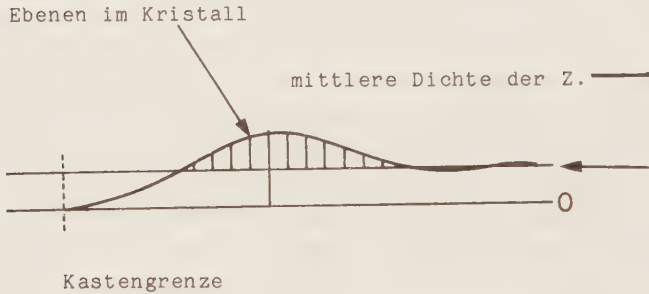
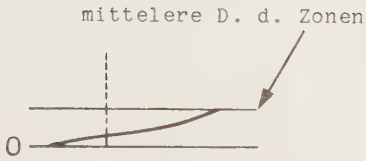


Abbildung 13a: Verteilung der Zonen im Kristall
mit Fernordnung

Die Verteilungsfunktion wird dabei als eine periodische $-\cos$ -Funktion dargestellt, die durch eine Gaußfunktion gedämpft wird. Je nach Stärke der Dämpfung pendelt sich die Funktion mehr oder weniger schnell auf die mittlere Dichte der Zonen ein.

Ein mit einer Kosinusfunktion (Dichtewelle) moduliertes Gitter erzeugt im reziproken Raum zwei Satellitenreflexe. Die Dämpfung verbreitert diese Satelliten. Dies ist die Beschreibung des Streubildes das aus der Abbildung 13a folgt. Bleibt wie in Abbildung 13b linker Teil noch ein Rest der Kastenfunktion übrig, das heißt die Kosinusfunktion ist an der Kastengrenze nicht Null, so kommt noch das diffuse Maximum zwischen den beiden Satelliten dazu (siehe Abbildung 13b rechts).



Ausschnitt vom linken Rand
der Abbildung 13a



resultierende
diffuse Streuung

Abbildung 13b:

Wenn, wie in dem hier gegebenen Fall, der Ursprung der nächsten Zone wieder auf einem ganzzahligen Vielfachen des ersten Gitterplatzes sitzt, folgt, daß die Fouriertransformierte $D(\vec{h})$ beim (110)-Reflex ausgelöscht ist. Die Verteilungsfunktion richtet sich dann nach dem flächenzentrierten, ins tetragonale verzerrte Gitter der Zonen. Die aus den Abbildungen 13a oder 13b resultierende Streuung tritt in der Nähe der nicht ausgelöschten Reflexe auf, wird aber von den sonstigen diffusen Streuanteilen überdeckt. Beim (000)-Reflex ist dieser Streuanteil jedoch sichtbar. Wie bereits erwähnt, hat Naudon [22] einen entsprechenden Anstieg in der Kleinwinkelstreuung beobachtet.

Wenn im Kristall keine Fernordnung zwischen den Zonen herrscht, haben wir die Abbildung 13c zu beachten. Die Verteilungsfunktion ist dann zufällig. Dies ist nur bei unendlicher Verdünnung der Zonen im Kristall gegeben.

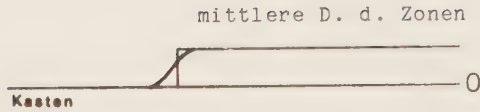
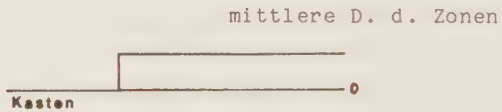


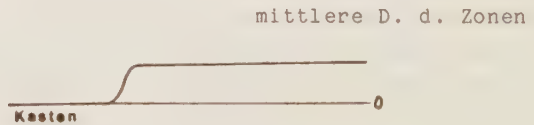
Abbildung 13c: Verteilungsfunktion bei unendlicher Verdünnung der Zonen

Der Übergang von der Kastenfunktion zur mittleren Dichte der Zonen kann auf verschiedene Weise betrachtet werden:

1. Das Bild unten stellt schematisch die Zufallsverteilung bei unendlicher Verdünnung ohne Abstandsschwankungen der Zonen dar.



2. Unendliche Verdünnung mit schwankenden Abständen zwischen den Zonen und Teilperiodizität zum Gitter ist unten dargestellt.



Mit zunehmender Dichte der Verteilung der Zonen nähert man sich immer mehr dem in Abbildung 13a dargestellten Fall, der hier wohl realisiert sein dürfte.

Diese Überlegungen gelten für einen Kristall, bei dem die Schwankungsbreite der Verzerrungsparameter und der Zonengröße nicht allzugroß sind. Im hier betrachteten Fall gibt es eine repräsentative Zone, die für die anderen diskutiert werden darf. Gültig ist das aber nur für eine Richtung im Kristall. Davon wird bei allen weiteren Diskussionen ausgegangen.

Bisher wurden nur die diffusen Streuteile diskutiert, die von den Guinier-Preston-Zonen herrühren. Da der Kristall aufgrund des Abschreckens von 540°C in Eiswasser sicher Gitterbaufehler beinhaltet, tragen auch diese noch zur diffusen Streuung bei. Gitterbaufehler sind in diesem Fall Leerstellen und Versetzungen und die daraus resultierenden Verspannungen des Gitters. Einen weiteren diffusen Streubeitrag liefert noch die thermisch diffuse Streuung, die besonders in der Nähe der Braggreflexe ihren Einfluß ausübt. Darauf wird im Abschnitt 7.6.3 nochmals eingegangen.

4.3 Anomale Streuung

Der Einfluß der anomalen Streuung wird an der Aufspaltung des Faktors f_j in Gleichung (4.13) sichtbar.

allgemein wird f_j in:

$$f_j = f_j^0 + f'_j + if''_j \quad \text{Gl. (4.13)}$$

zerlegt, mit

$$\begin{array}{ll} f_j^0 & \hat{=} \text{ Atomformfaktor der Atomsorte } j \\ f'_j, f''_j & \text{ Dispersionskorrekturen} \end{array}$$

Zu Verkürzung der Schreibweise seien nur die Realteile berücksichtigt:

$$f = f^0 + f' \quad \text{Gl. (4.14)}$$

Multipliziert man Gleichung (4.2) aus so ergibt sich:

$$\begin{aligned} F_{hkl} = \sum_{j=1}^N [& f \cdot \cos 2\pi \{ \} - f'' \cdot \sin 2\pi \{ \}] \\ & + i \cdot [f'' \cdot \cos 2\pi \{ \} + f \cdot \sin 2\pi \{ \}] \end{aligned} \quad \text{Gl. (4.15)}$$

mit:

$$\{ \} = hx_j + ky_j + lz_j \quad \text{Gl. (4.16)}$$

Die Gleichung zur Berechnung der diffusen Streuung nach dem Geroldmodell Gleichung (A 4) lautet mit eingesetzten Atomkoordinaten für die verschiedenen Atomsorten:

$$\Phi_{\text{Cu}} + \Phi_{\text{verz}} = N/2 \left(1 + e^{i\pi(h+k)} \right) (f_{\text{Cu}} - f_{\text{M}}) \quad \text{Gl. (4.17)}$$

$$+ N/2 f_{\text{Al}} \sum_{\alpha_i} [(\cos \pi h + \cos \pi k) \cdot (\cos \pi \alpha_i l - \cos \pi l)]$$

$f_{\text{Cu}} \hat{=}$ Atomformfaktor Kupfer

$f_{\text{Al}} \hat{=}$ Atomformfaktor Aluminium

$f_{\text{M}} \hat{=}$ Atomformfaktor Mischkristall

In der Gleichung (4.17) wirkt die anomale Streuung auf den Faktor

$$f_{\text{Cu}} - f_{\text{M}} \quad \text{Gl. (4.18)}$$

der die Differenz zwischen dem Kupferatomformfaktor und dem des Mischkristalls darstellt. Für einen Kristall, der nur 1.67 At% Kupfer in Aluminium enthält, kann in recht guter Näherung $f_{\text{M}} = f_{\text{Al}}$ gesetzt werden. Durch diese Maßnahme haben die auszuführenden Dispersionskorrekturen nur auf den Kupferstrukturfaktor einen Einfluß.

Betrachtet man in Gleichung (4.17) nur den ersten Summanden, der sich auf den Beitrag der Kupferstreuung bezieht, so modifiziert sie sich unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion zu:

$$\Phi_{\text{Cu}} = N/2 (1 + e^{i\pi(h+k)}) [(f_{\text{Cu}}^0 + f'_{\text{Cu}}) - f_M]$$

Gl. (4.19)

 $f_{\text{Cu}}^0 \hat{=} \text{Atomformfaktor Kupfer}$
 $f'_{\text{Cu}} \hat{=} \text{Dispersionskorrektur für Kupfer}$

Da die Zone als zentrosymmetrisch vorausgesetzt ist, wird der Beitrag von if'' zunächst vernachlässigt.

Die Abbildung 14 zeigt den Einfluß der f' der verschiedenen Wellenlängen auf den Gesamtstrukturfaktor. Der Teilstrukturfaktor der Kupferstreuung ist aufgrund der Lage im reziproken Gitter bis auf die Abhängigkeit von f^0 von $\sin^2 \theta / \lambda$ ein konstanter Faktor. Das bedeutet, daß der Verlauf der diffusen Streuung im wesentlichen vom Verzerrungsfeld bestimmt wird. Wie aus der Abbildung 14 zu ersehen, gibt es in der Nähe der Braggreflexe einen Bereich, bei dem der Gesamtstrukturfaktor und damit die Intensität verschwindet. Dies sollte für die Meßkurven, wie vorne gezeigt, nicht eintreten, da für den Kupferstrukturfaktor noch der Beitrag von if'' besonders zur Wirkung kommen kann. Dieser kann als konstante Größe im gesamten reziproken Gitter als additives Glied zur Intensität hinzugefügt werden. Für $\lambda = 1.2764 \text{ \AA}$ beträgt $f'' = 3.385$ Elektronen (Tabelle 11), und das zur Intensität beitragende $f'' \cdot f''$ ist dann 11.45. Für die anderen Wellenlängen ist f''^2 bedeutend kleiner. Leider kann aufgrund der geringen Primärintensität für $\lambda = 1.2764 \text{ \AA}$ dieser Beitrag selbst auf einer 96 Stunden belichteten Weissenbergaufnahme (42.5 kV, 90 mA) nicht beobachtet werden, da die bei Molybdänstrahlung normal sichtbare diffuse Streuung hier kaum zu sehen ist.

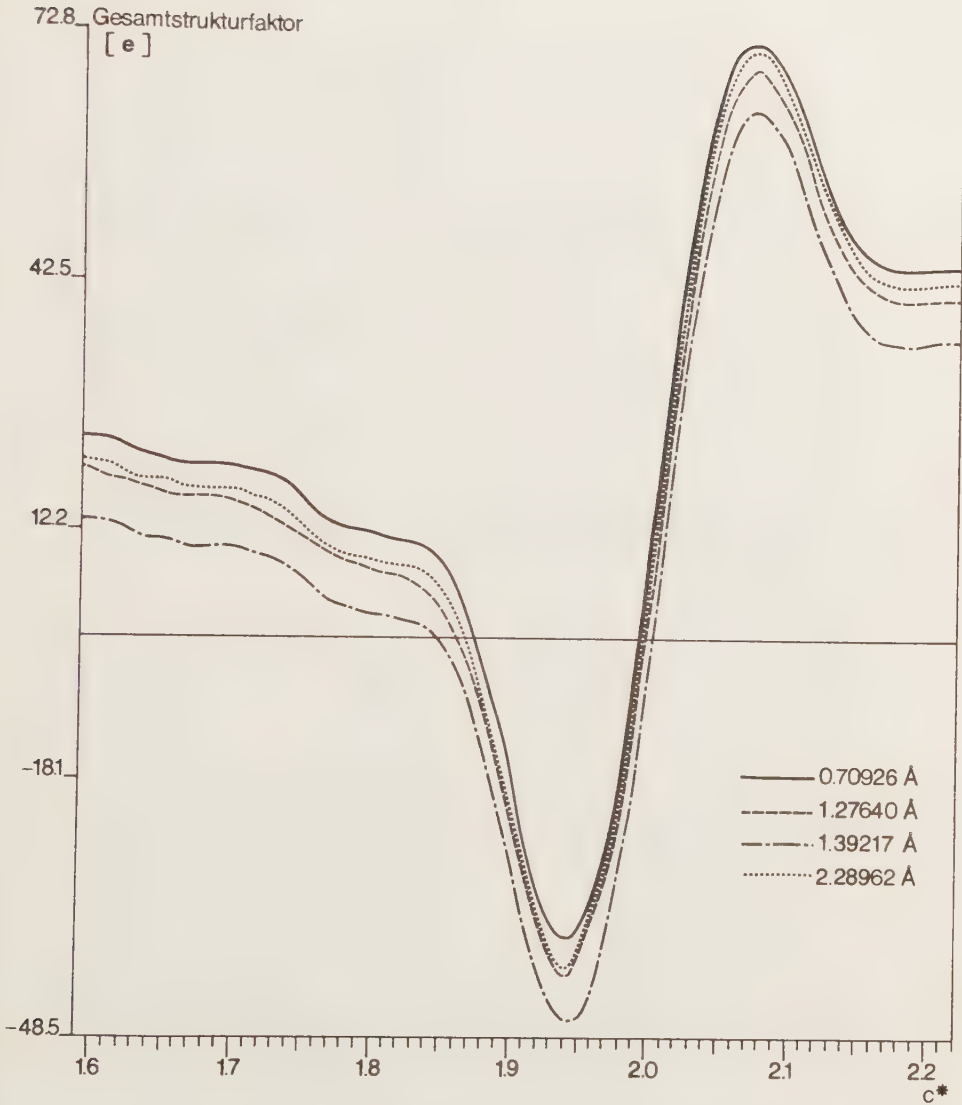


Abbildung 14: Einfluß von f' auf den Gesamtstruktur-
faktor des Geroldmodells 4
Modellrechnungen

Der wichtigste Effekt der anomalen Streuung im Geroldmodell ist die Verschiebung des Nulldurchganges des Strukturfaktors für die diffuse Streuung zu kleineren Beugungswinkeln hin bei kleiner werdendem f' (siehe Abbildung 14). Danach kann es zu Überschneidungen in den Kurven kommen, was normalerweise nicht der Fall ist. Für die Meßkurven bedeutet das, daß sie sich gegenseitig schneiden können.

Weitere Beschreibungen der Auswirkung der anomalen Streuung auf die diffuse Streuung der Guinier-Preston-Zonen befinden sich in den Abschnitten 7.4 (Gerfit) und 7.5 (SHELX-76 Verfeinerung).

Im Abschnitt 7.6 wird dann eine völlig neue Anwendung der anomalen Streuung zur modellfreien Bestimmung der absoluten Strukturfaktoren der Gesamtheit aller G.P.-I-Zonen vorgestellt.

Experimente

Im folgenden Abschnitt wird der experimentelle Aufbau sowohl der Apparatur in München als auch der am DESY in Hamburg vorgestellt. Danach wird auf das Meßverfahren eingegangen.

5.1 Diffraktometer

Gemessen wurde an zwei verschiedenen Diffraktometern. Das Gerät in München ist ein am Institut selbst entwickeltes und gebautes automatisches Zweikreis-Weissenberg-Diffraktometer mit Zählrohr (AWD). Auf dieser Apparatur können aber auch mit vergrößerten Filmzylindern normale Filmtechniken angewandt werden. Alle Achsen des Diffraktometers und das Zählrohr werden über einen Minicomputer gesteuert.

Das zweite Diffraktometer befindet sich am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg. Es ist ein den dortigen Verhältnissen angepaßtes Zweikreisdiffraktometer (38).

Zur Abbildung 15 (nächste Seite)

T $\hat{=}$ Target
M $\hat{=}$ Monochromator
MZ $\hat{=}$ Monitorzähler
HZ $\hat{=}$ Hauptzähler
K $\hat{=}$ Kristall

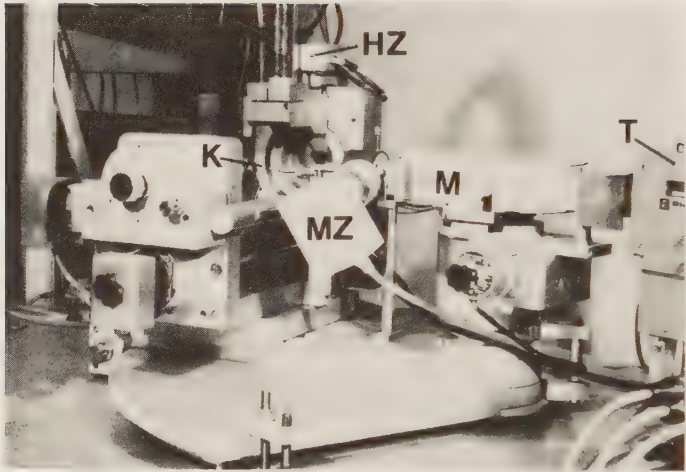


Abbildung 15: Ansicht des Diffraktometers mit Monochromator und Monitorzählrohr

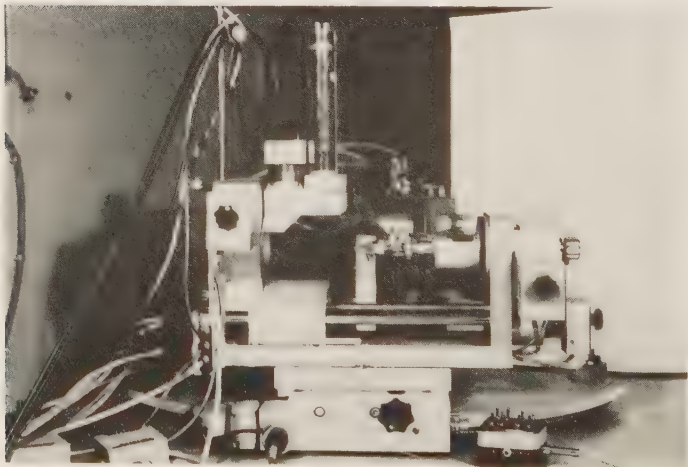


Abbildung 16: Ansicht des Diffraktometers in Richtung des Primärstrahls mit Hauptzählrohr (Ruhestellung)

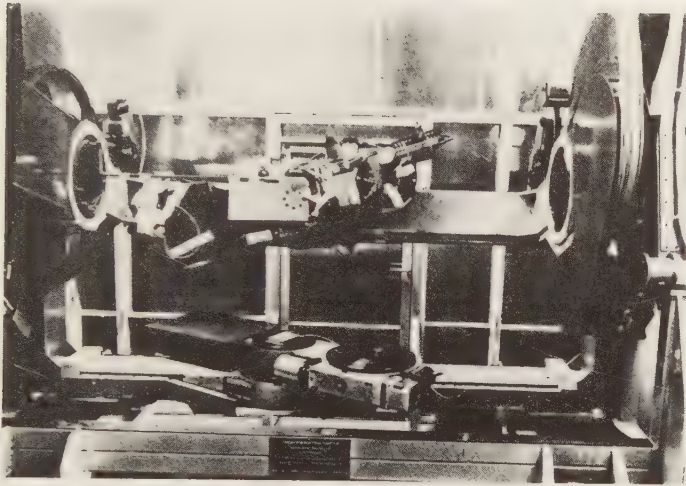


Abbildung 17: Ansicht des Zweikreisdiffraktometers
der Arbeitsgruppe Fischer/Bonse am
HASYLAB

5.2 Messstrategie

Grundsätzlich bestehen für das Erfassen der Intensität von diffusen Gitterstäben zwei Möglichkeiten. Beim ersten Verfahren mißt man punktweise entlang des diffusen Streifens, beim zweiten ebenfalls punktweise aber senkrecht dazu. Beide Strategien fanden Anwendung, wobei das Verfahren der parallelen Messung für die Wellenlängen $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$ und $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ durchgeführt wurde. Die anderen Messungen sind senkrecht zum diffusen Streifen ausgeführt worden. (Definition Senkrechtmessung siehe Anhang B).



Abbildung 18: Weissenbergaufnahme vom System Aluminium-Kupfer mit G.P.-I-Zonen

$\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ 26 Stunden, 52 kV, 90 mA

Drehachse $[1\ 1\ 0]$ Reflexe $h+k=0$

(Die diffusen Streifen sind durch kontrastverstärkendes Kopieren auf dem Photopapier überproportional hervorgehoben.)

Wie man aus der Abbildung 18 ersehen kann, hat die Meßweise senkrecht zum Streifen den Vorteil, daß man, sofern weit genug seitlich hinausgemessen wird, immer die komplette Intensität und obendrein auch noch das Profil des diffusen Streifens erhält. Durch eine geschickte Wahl der Abstände zwischen den einzelnen Meßreihen ist ein lückenloses Erfassen der Daten möglich. Zusätzlich kann, wie später gezeigt, die Lorentzkorrektur bei dieser Meßweise entfallen.

Die Vorteile einer Meßreihe parallel zum diffusen Streifen liegen in der Geschwindigkeit. Hierbei hat man nur noch einen Meßpunkt anstatt 31 wie beim anderen Verfahren. Leider überwiegen die Nachteile. Der größte davon ist, daß selbst bei einer sehr kleinen seitlichen Verschiebung nicht mehr auf dem Maximum des Streifens gemessen werden kann, was auch nicht durch die beste Justage des Kristalls und des Diffraktometers zu vermeiden ist. Außerdem erfordert diese Meßweise eine Lorentzkorrektur, die aber nur für die Braggreflexe durchzuführen ist.

5.3 Streugeometrie

Alle Messungen in München wurden an einer 12 kW Drehanode durchgeführt. Die verwendeten Wellenlängen wurden mit einem durchstimbaren Monochromator erzielt [39]. Das Target rotierte um eine vertikale Achse. Parallel dazu stand die Drehachse des Monochromators. In der so gemeinsam bestimmten Ebene befanden sich der Strichfokus der Röhre und gleichzeitig die Äquatorschichtlinie des Kristalls (siehe Anhang B). Es wurde auf den Kristall fokussiert. Die gestreute Strahlung wird mit einem Szintillationszähler registriert und nach dem Verstärken und der Diskrimination als Zählrate zusammen mit allen Diffraktometereinstellungen auf einem magnetischen Datenträger gespeichert.

Um die Auswirkungen von Intensitätsschwankungen der Röntgenquelle zu vermeiden, wurde nach dem Monochromator und vor dem Kollimator der Röntgenstrahl durch eine kleinere Öffnung des Kollimators in seiner Höhe begrenzt. Da der Kollimator selbst aus Aluminium bestand, traten für die gestreute Röntgenintensität in dem verwendeten Wellenlängenbereich keine anomalen Streueffekte auf. Die in einen Hohlraum zurückgestreute Intensität wurde mit einem zweiten Zählrohr unter 90° zur Primärstrahlrichtung gemessen und als Monitorzählrate benutzt. Nur die Messungen zur experimentellen Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten wurden gegen konstante Zeit ausgeführt. Alle Meßreihen waren so ausgelegt, daß die Beugungsebene in der Äquatorialebene $\equiv$ der nullten Schichtlinie erfolgt ist.

Abbildungen hierzu und eine detaillierte Betrachtung der Auflösungsverhältnisse befinden sich im Anhang B.

5.4 Messungen am DESY

Am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg standen für die Messungen drei Tage in der Hauptbenutzerzeit im Herbst 1984 zur Verfügung. Der Speicherring DORIS, der die Synchrotronstrahlung für das HASYLAB (Hamburger Synchrotron Labor) liefert, wurde in dieser Phase mit 3.61 GeV betrieben. Dabei nimmt der Elektronenstrom nach dem Laden von zirka 70 mA auf 35 mA ab.

Da in der verfügbaren Zeit große technische Probleme am DESY und DORIS auftraten, konnten nur etwa 50% der gesamten Meßzeit genutzt werden. Von diesen 42 Stunden wurde für die Justage des Kristalls und des Monochromators wiederum die Hälfte der Zeit benötigt, so daß für die eigentliche Messung leider nur 20 Stunden zur Verfügung standen. Von diesen 20 Stunden wiederum wurde aus Zeitnot 8 Stunden bei einem minimalen Elektronenstrom im Speicherring DORIS von 15 bis 10 mA gemessen.

Vorgesehen war die Wiederholung der Messungen von München mit einer wesentlich verbesserten Auflösung mit den Wellenlängen $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.392 \text{ \AA}$. Gemessen werden sollte im reziproken Raum sehr dicht in der Umgebung der Braggreflexe (002) und (004) und etwas weniger dicht bei sehr kleinen 2θ -Winkeln. Die restlichen Bereiche sollten nur sporadisch erfaßt werden. Außer mit den oben erwähnten Wellenlängen war noch eine Messung mit $\lambda=1.385 \text{ \AA}$ vorgesehen. Diese Wellenlänge liegt unmittelbar in der Absorptionskante der Kupferatome. Für dieses Programm hätten zirka 30 Stunden reine Datenmeßzeit bei voller Leistung des Speicherringes genügt. Aufgrund der oben angeführten Ereignisse konnte jedoch nur für $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.392 \text{ \AA}$ die diffuse Streuung in der Umgebung des (002)-Reflexes bestimmt werden. Für die Wellenlänge $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ wurde dann noch der Braggreflex selbst ausgemessen.

Die eigentlichen Messungen sind am HASYLAB am Shutter G III mit dem Zweikreisdiffraktometer der Arbeitsgruppen von Professor Fischer aus Saarbrücken und Professor Bonse aus Dortmund durchgeführt worden [38]. Als Monochromator waren zwei Ge (511) Kristalle eingesetzt. Gemessen wurde mit einem NaI Szintillationsdetektor in Zählratenbereichen $< 50\%$ der Sättigung. Die Zählimpulse wurden nach der Verstärkung in einem Vielkanalanalysator diskriminiert und zusammen mit den Einstellwerten des Diffraktometers auf Magnetplatte gespeichert.

Da die einzustellenden Wellenlängen in der Nähe der Absorptionskante von Kupfer liegen ($\lambda=1.38043 \text{ \AA}$), ist mit Hilfe der bei kürzeren Wellenlängen und bis zur Kante auftretenden Fluoreszenzstrahlung von Kupfer die Anzeige der Wellenlänge und der erste der beiden Monochromatorkristalle einjustiert worden. Der Spalt des Zählrohrs, der sich in zirka 35 cm Entfernung vom Probenkristall befand, war parallel zur Streuebene voll und senkrecht dazu etwa 0.15 mm geöffnet. Diese Öffnung gewährleistete, daß der Braggreflex voll auf die Detektorfläche traf. Das Zählrohr wurde bleiummantelt, um Einflüsse der parasitären Streustrahlung und der bei $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ auftretenden Fluoreszenzstrahlung auszuschließen.

Ergebnisse

Im folgenden wird dargestellt, wie die Meßergebnisse bis zur Auswertung bearbeitet werden müssen.

6.1 Korrekturen der Messungen

Nahezu alle gemessenen Werte müssen korrigiert werden. Üblich sind eine Absorptionskorrektur, sowie die Lorentz- und Polarisationskorrektur. Als zusätzliche Korrektur der Messungen von München kam noch der Abzug einer Blindrate hinzu. Unter Blindrate ist die Anzahl der Zählereignisse zu verstehen, die aufgrund der Meßdauer in der Elektronik der Verstärkereinheit entstehen. Die Anzahl dieser Zählereignisse betrug zwischen 40 und 140 Impulsen je Meßpunkt. Umgerechnet entspricht dies etwa einem Impuls alle 10 Sekunden. Diese Blindrate wurde in einem ersten Korrekturschritt von der tatsächlich gemessenen Zählrate abgezogen, wobei es durchaus vorkam, daß dabei negative Werte entstanden. Diese Meßpunkte wurden dann mit der Zählrate null versehen. Der Grund hierfür sind statistische Schwankungen in der Zählrate.

In einem zweiten Korrekturschritt wurde ein gemittelter Untergrund abgezogen. Dieser ist aus dem arithmetischen Mittel aus jeweils drei Punkten am linken und rechten Rand gebildet worden.

6.2 Absorptionskorrektur

Für die Absorptionskorrektur benötigt man den linearen Absorptionskoeffizienten μ_{lin} :

$$I = I_0 \cdot \exp^{-(\mu_{\text{lin}} \cdot t)} \quad \text{Gl. (6.1)}$$

t = Weg des Röntgenstrahls durch den Kristall.

Den Wert für μ kann man sowohl meßtechnisch als auch rechnerisch bestimmen. Die Ergebnisse beider Methoden werden im folgenden miteinander verglichen.

6.2.1 Das Meßverfahren für μ

Man führt eine Primärstrahlungsmessung einmal mit und einmal ohne den zu messenden Probenkristall durch. Der lineare Absorptionskoeffizient ergibt sich dann aus:

$$\mu = - \frac{\ln \frac{I}{I_0}}{t} \quad \text{Gl. (6.2)}$$

Es ist also das Verhältnis der Intensitäten bei bekannter durchstrahlter Weglänge durch die Probe zu bestimmen.

6.2.2 Berechnung von μ

Berechnen kann man den linearen Absorptionskoeffizienten, wenn man den Massenabsorptionskoeffizienten, die Dichte und die Anteile der verschiedenen Kristallbausteine kennt.

$$\mu = \frac{\mu}{\rho}_{Al} \rho_{Al} At\%_{Al} + \frac{\mu}{\rho}_{Cu} \rho_{Cu} At\%_{Cu} \quad Gl.(6.3)$$

Die μ/ρ Werte sind in den International Tables (1) nur für die Standardwellenlängen angeführt. Um Werte auch bei anderen Wellenlängen zu erhalten, wurde das Computerprogramm von Don T. Cromer verwandt (40). Der Vergleich der in den Tables stehenden Werte mit denen für die selben Wellenlängen im Programm berechneten ergab eine Abweichung von zirka 10% für μ/ρ .

Element Wellenlänge / Massenabsorptionskoeffizient

	0.70926	1.27640	1.38500	1.39217	2.28962	
Al	4.60	27.20	34.80	35.50	150.2	C
Al	5.16				152.0	T
Cu	47.90	231.20	35.90	36.50	146.0	C
Cu	50.40				166.0	T

Tabelle 5: Massenabsorptionskoeffizienten
(C=Cromer, T=Tables)

Tabelle 6 zeigt die gemessenen und gemittelten Werte der Absorptionsmessung für die einzelnen Wellenlängen.

Element	Anzahl	mittlerer	Abweichung	Abweichung
Intens.	der	Meßwert	abs	in %
	Messungen			
Mo	0.70926 Å			
I_0	4	12371.0	± 120.0	0.97
I	6	9502.8	± 272.1	2.86
Au	1.27640 Å			
I_0	6	21305.8	± 161.1	0.76
I	7	4656.4	± 46.7	1.00
	1.38500 Å			
I_0	8	140754.6	± 762.0	0.54
I	6	33229.8	± 375.4	1.13
Cu	1.39217 Å			
I_0	7	69853.7	± 412.2	0.59
I	7	17979.3	± 183.3	1.02
Cr	2.28962 Å			
I_0	7	363303.4	± 924.7	0.25
I	8	892.0	± 15.2	17.0

Tabelle 6: Gemittelte Absorptionsmessungen

I_0 Meßwert ohne Probe

I Meßwert mit Probe

Aus diesen Meßwerten berechnet sich der lineare Absorptionskoeffizient nach Gleichung (6.2) (linke Spalte in Tabelle 7) und nach Gleichung (6.3) (rechte Spalte in Tabelle 7). Der Weg t aus Gleichung (6.2) für den Röntgenstrahl durch den Kristall entspricht 0.015 cm und somit der Dicke der Probe.

Wellenlänge	μ_{lin} Gleichung 2 gem.	μ_{lin} Gleichung 3 ber.	Fehler in %
Mo	17.590	19.371	10.12
Au	96.237	106.755	10.92
weiß	101.389	97.694	3.78
Cu	90.479	99.641	10.12
Cr	400.635	420.318	4.91

Tabelle 7: Vergleich der linearen Absorptionskoeffizienten (gemessen und berechnet)

Mit den durch Messung bestimmten Werten von μ wurde dann die Absorptionskorrektur durchgeführt. Da aufgrund der Meßstrategie nur in der Äquatorialebene Intensitäten gemessen wurden, konnte die Absorptionskorrektur zweidimensional gerechnet werden (Gleichungen siehe Anhang C). Alle bis dahin ausgeführten Korrekturen wurden am Institutsrechner, einer PDP 11/40, gerechnet. Der Kapazität dieser Maschine entsprechend wurde der erste Versuch zur Absorptionskorrektur mit einer äquidistanten Punkteverteilung von 10·10 Punkten im Kristall gerechnet. Die daraus resultierenden 100 Strahlwege im Kristall erwiesen sich aber als ungenügend. Eine bessere Korrektur erbrachte die Er-

weiterung der Rasterpunkte von 10·10 auf 52·52. Eine nochmalige Verbesserung ergab sich aus der dynamischen Tiefenstaffelung der Abstände der Rasterpunktzahl, entsprechend einer Exponentialfunktion. Dabei lagen die Punkte an der Oberfläche dichter als in der Tiefe des Kristalls.

Um die langen Rechenzeiten am Institutsrechner zu umgehen, wurde das Programm an die Cyber 175 des Leibniz Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften transferiert. Dort ergaben sich dann Rechenzeiten von 10 Minuten zu bisher zwei Wochen.

6.3 Polarisationskorrektur

Anschließend an die Absorptionskorrektur wurde eine reine Polarisationskorrektur durchgeführt, da bei Punktmessungen im reziproken Raum eine Lorentzkorrektur entfallen kann.

Folgende Gleichung führt nach (41) zur Polarisationskorrektur:

$$P = \frac{1}{8} + \frac{3}{8} K + \cos^2 y \cdot \cos^2 v \cdot \left(\frac{3}{8} + \frac{1}{8} K \right) + \sin^2 v \cdot \frac{1}{4} \cdot (1-K) \quad \text{Gl. (6.4)}$$

$$K = \cos^2 2\omega \quad \text{für den Mosaikkristall}$$

$$K = \cos 2\omega \quad \text{für den idealen Kristall}$$

Im hier beschriebenen Fall der Streuung nur in der Äquatorialebene vereinfacht sich Gleichung (6.4) zu:

$$P = \frac{1}{8} + \frac{3}{8} \theta_K + \cos^2 T \cdot \left(\frac{3}{8} + \frac{\theta_K}{8} \right) \quad \text{Gl. (6.5)}$$

$$\begin{aligned} \theta_K &= \cos(2 \cdot \theta_M) & \theta_M &= \text{Beugungswinkel des Monochrom.} \\ T &= 2 \cdot \theta & & \text{Beugungswinkel am Kristall.} \end{aligned}$$

6.4 Lorentzkorrektur

Eine Lorentzkorrektur ist aufgrund der Punktmessungen nicht durchzuführen. Für den Braggreflex aus den Parallelmessungen lautet die Gleichung der Lorentzkorrektur:

$$L = \frac{1}{\sin(2 \cdot \theta)} \quad \text{Gl. (6.6)}$$

Da bei den Senkrechtmessungen der Braggreflex ebenfalls aus hintereinander gereihten Punktmessungen zusammengesetzt wurde, ist für diesen Fall keine Lorentzkorrektur durchzuführen.

6.5 Messungen am Deutschen Elektronen Synchrotron

Diese Messungen wurden nicht korrigiert, da der gemessene Bereich im reziproken Raum relativ klein ist. Ein weiterer Grund ist, daß keine Vergleiche mit der diffusen Streuung beim (004)-Reflex durchzuführen sind. Die linearen Absorptionskoeffizienten differieren für $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.392 \text{ \AA}$ nur sehr wenig (siehe auch Tabelle 7), weshalb auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde. Auch die Polarisationskorrektur konnte vernachlässigt werden. Bei der gewählten Streugeometrie und der hohen Polarisierung der Synchrotronstrahlung ist der Polarisationsfaktor ≈ 1 . Die Lorentzkorrektur kann aus den oben beschriebenen Gründen entfallen.

6.6 Reduktion der Messwerte

Die einzelnen Meßreihen sind in einen Wert zusammenzuziehen, da sich die diffusen Streifen nur parallel zu den $[100]$ -Richtungen erstrecken und die Messungen selbst, senkrecht dazu durchgeführt wurden. Das hat zur Folge, daß aus einer Meßreihe die sich von $(hh\ell)$ nach $(-h-h\ell)$ erstreckt ein Meßpunkt mit den Indizes (00ℓ) wird. Dabei lautet der größte beziehungsweise der kleinste Index für $h=0.15$. Aus den so ermittelten 31 Meßpunkten wird durch einfache Summation ein Meßpunkt mit den Indizes (00ℓ) gebildet. Wenn im weiteren Verlauf dieser Arbeit Schaubilder mit der Abszissenbezeichnung ℓ beziehungsweise c^* auftreten, handelt es sich dabei immer um Daten, die wie oben beschrieben gewonnen wurden. Dies trifft auch auf die Meßwerte vom DESY zu.

6.7 Ergebnisse der Münchner Messungen

Am automatischen Weissenbergdiffraktometer in München wurden die in Abbildung 19 gezeigten Kurven im Laufe von zirka 18 Monaten gemessen. Diese lange Meßzeit resultiert aus der verglichen mit der Synchrotronstrahlung auch für die charakteristischen Wellenlängen noch geringen Primärintensität.

Die Wellenlänge für die Messung mit $\lambda=1.385 \text{ \AA}$ wurde mittels des durchstimbaren Monochromators (39) erzeugt. Sie ist mit so großen Fehlern in der Zählstatistik behaftet, daß sie hier und auch in allen folgenden Betrachtungen weggelassen werden muß. Eingezeichnet ist die gemessene Intensität der diffusen und der Braggstreuung mit den Fehlerbalken für die einzelnen Messungen. Die angegebenen Fehlerbalken beziehen sich auf die Zählstatistik.

Nachdem die Skalierung der Messungen aneinander sehr schwierig war (siehe Abschnitt 7.1), wurden diese auf die Integrallintensität bei $\lambda=0.5$ durchgeführt. An dieser Stelle im reziproken Gitter ist der Einfluß des Verzerrungsfeldes noch relativ gering. Es kommt dort also nur die anomale Streuung durch die Kupferatome für die unterschiedlichen Wellenlängen zum Tragen.

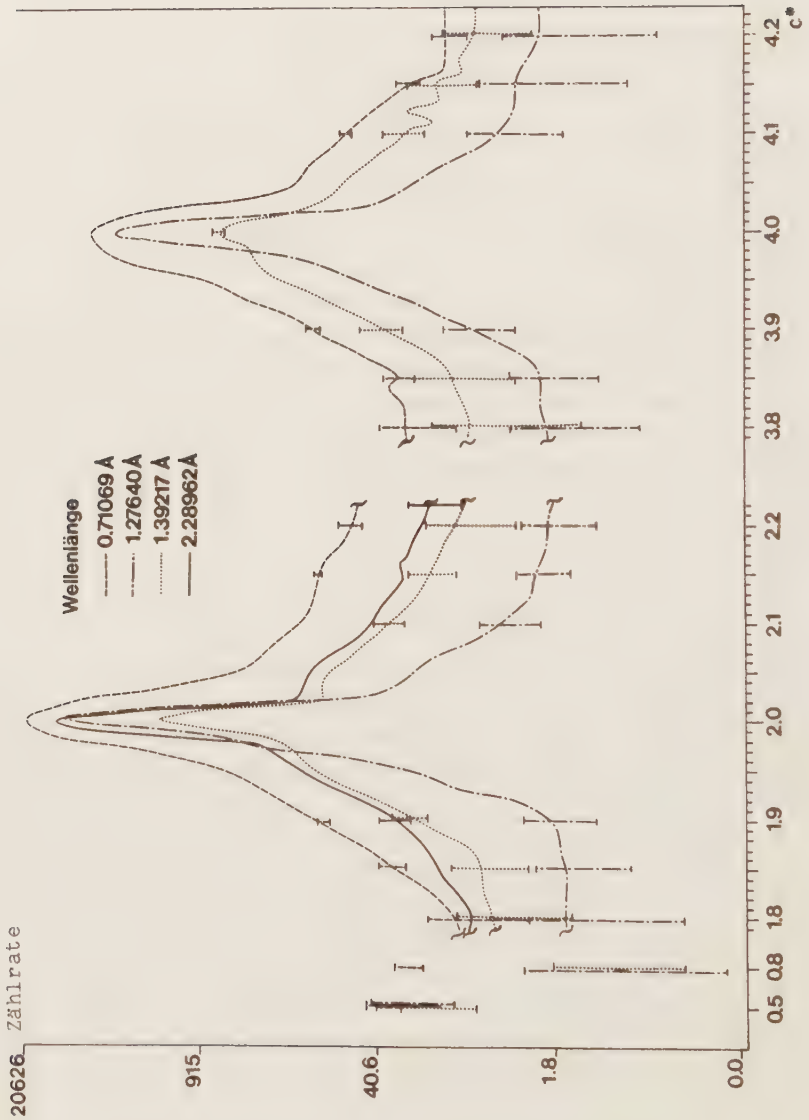


Abbildung 19: Unskalierte Meßkurven der 4 verschiedenen Münchner Messungen

Die Kurven sind im logarithmischen Maßstab für die Intensität aufgetragen. Dadurch kann der Skalenfaktor durch vertikales Verschieben einer Kurve gegenüber den anderen variiert werden. Ohne weiteres ist eine derartige Verschiebung innerhalb der Fehlerbalken einer Messung zulässig. Problematischer wird es, wenn man größere Verschiebungen, also größere Skalenfaktoren zuläßt. Die unterschiedliche Anzahl der Kurven zwischen den Bereichen des (002)- und (004)-Reflexes rührt daher, daß für Chrom $k_{\alpha 1} \sin \theta$ bei $\lambda = 3.5$ eins wird.

Die Abbildung 19 zeigt die Kurven ohne die Einwirkung eines Skalenfaktors. In der Abbildung 20 sind alle Kurven bei $\lambda = 0.5$ auf einen gemeinsamen Mittelwert gebracht worden. Dies erfordert praktisch nur die Verschiebung der Kurve für $\lambda = 1.39217 \text{ \AA}$ nach oben.

Traten in der Abbildung 19 Überschneidungen der Kurven nur zwischen der Kurve von $\lambda = 1.276 \text{ \AA}$ und denen von $\lambda = 1.39217 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$ auf, so überschneiden sich jetzt noch zusätzlich die beiden Kurven mit $\lambda = 1.39217 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$.

Wie im Abschnitt 4.3 gezeigt, sollten Überschneidungen von Intensitätskurven normalerweise nicht entstehen. In dem besonderen Fall hier dürfen sie zwar auftreten, nicht aber in einem Bereich hoher diffuser Intensität, sondern nur bei $\lambda = 1.7 - 1.8$, wo die Intensität der diffusen Streuung sehr klein ist. Dieser Bereich konnte aus Gründen mangelnder Primärintensität und am DESY aus Zeitgründen nicht gemessen werden. Zur Überprüfung des Einflusses der anomalen Streuung im Zusammenhang mit dem Geroldmodell (10) wäre dies jedoch dringend erforderlich gewesen.

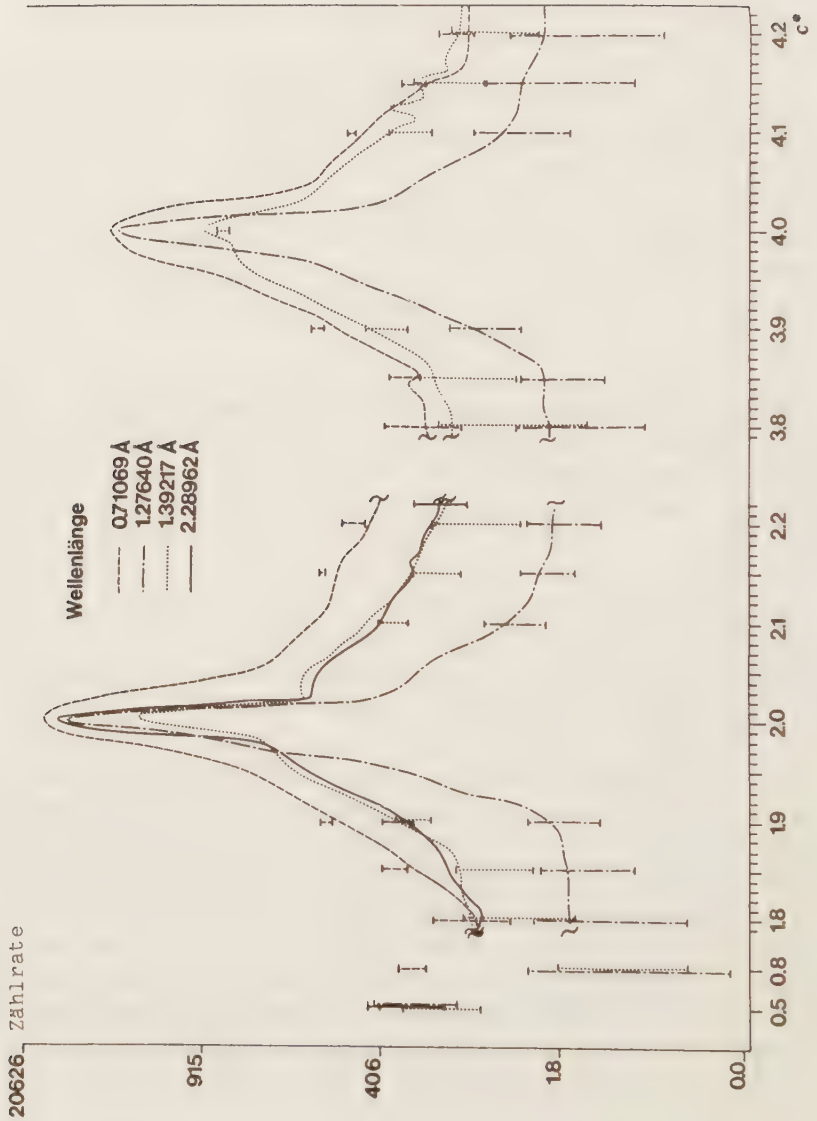


Abbildung 20: Skalierte Meßkurven der 4 verschiedenen Münchner Messungen angepaßt bei $\lambda=0.5$

Die zu geringe Primärintensität der Röntgenstrahlung an der Drehanode ist der Grund für den unterschiedlichen Verlauf der diffusen Streuung in der Nähe der Braggreflexe an den jeweils selben Stellen im reziproken Gitter. Die Rechnung des Geroldmodells 4 [10] mit der anomalen Streuung (Abschnitt 4.3) zeigt, daß durch das Einsetzen von f' der verschiedenen Wellenlängen ein unterschiedlicher Verlauf der diffusen Streuung entsteht. Wie aus dem Abschnitt 4.1 ersichtlich, sollte, je kleiner f' ist, die diffuse Streuung unmittelbar vor dem Braggreflex größer und nachher kleiner werden. Das heißt, die Messung mit $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$ sollte von $2\theta=1.8$ bis $2\theta=2.0$ die geringste diffuse Intensität und nach $2\theta=2.0$ die größte aufweisen. Für die Messung mit $\lambda=1.39217 \text{ \AA}$ müßte das genau umgekehrt sein. Dies trifft nicht zu. Die Messungen mit $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$, $\lambda=1.39217 \text{ \AA}$ und $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ weisen noch einen vergleichbaren Verlauf der diffusen Intensität auf, wogegen die mit $\lambda=1.2764 \text{ \AA}$ in allen Bereichen eine viel zu geringe diffuse Intensität zeigen. Dies gilt auch für die Umgebung des (004)-Reflexes. Die Diskrepanz ist dort aber nicht so groß.

6.8 Ergebnisse vom DESY

Wie aus den Modellrechnungen im Anhang A zu ersehen ist, ist es erforderlich, den Anteil der Braggstreuung von der diffusen Streuung zu trennen, da im wesentlichen nur die ungestörte Aluminiumstruktur zur Braggstreuung beiträgt. Da das Reflexprofil der meisten Braggreflexe einer gaußschen Glockenkurve entspricht, und eventuell einige Lorentzanteile enthält, wurde mit dem Programm GL [42] versucht, die Bragganteile und die der diffusen Streuung zu ermitteln und dadurch auch zu trennen.

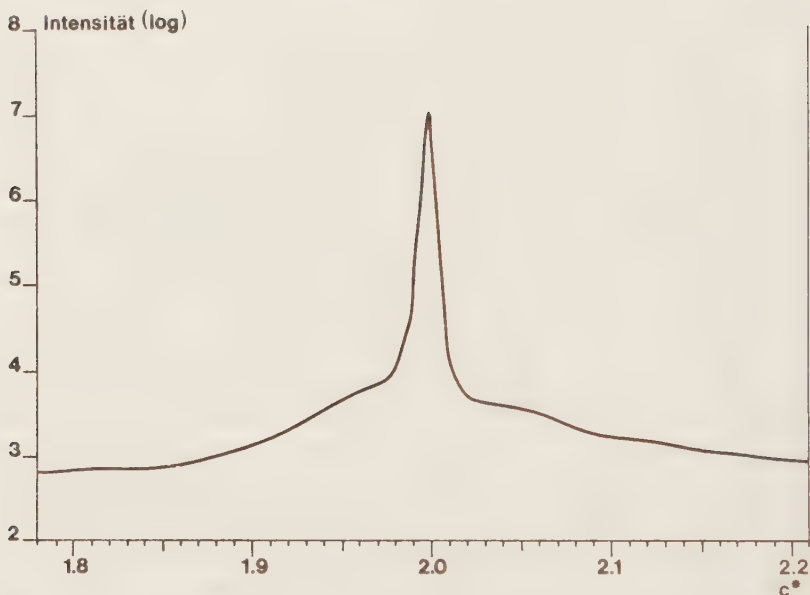


Abbildung 21: Intensitätskurve mit diffuser und
Braggstreuung $\lambda = 1.276 \text{ \AA}$
(Intensität logarithmisch)

Aus dem Verlauf der Kurve in Abbildung 21 kann man deutlich den sehr scharfen (002) Braggreflex und die Asymetrie der diffusen Streuung erkennen. Die Anteile des Braggreflexes wurden ebenfalls mittels einer Anpassung an eine Gaußkurve berechnet (42). Aus dieser Rechnung ergibt sich, daß die Meßwerte von $2\theta = 1.99, 2.00$ und 2.01 reine Gaußanteile enthalten und daß die diffuse Streuung ausschließlich in den anderen Meßpunkten steckt. Als Folge davon wird im weiteren Verlauf der Arbeit immer der Anteil der normalen Gitterstreuung vernachlässigt.

Da aufgrund der schlechten Auflösungsverhältnisse der Apparatur in München eine eindeutige Trennung von Braggstreuung und diffuser Streuung nicht in allen Bereichen möglich ist, liegt hier dem Auslassen der Braggreflexe einige Willkür zugrunde. Trotzdem ist dieses Verfahren berechtigt, da sich auch hier, nur nicht so eindeutig wie bei den DESY-Messungen, die Bragganteile an Gaußprofile anpassen lassen.

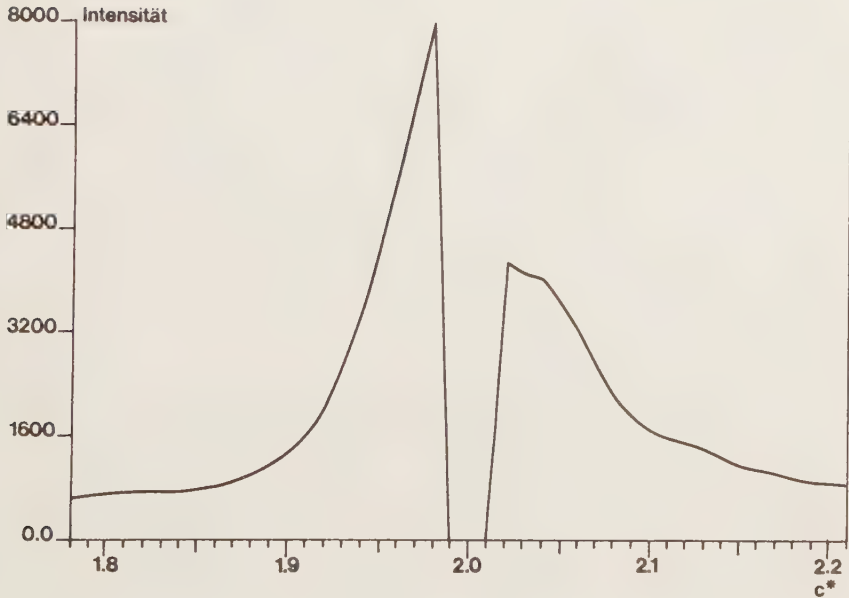


Abbildung 22: Intensität der diffusen Streuung bei
 $\lambda = 1.276 \text{ \AA}$ (DESY-Messung)

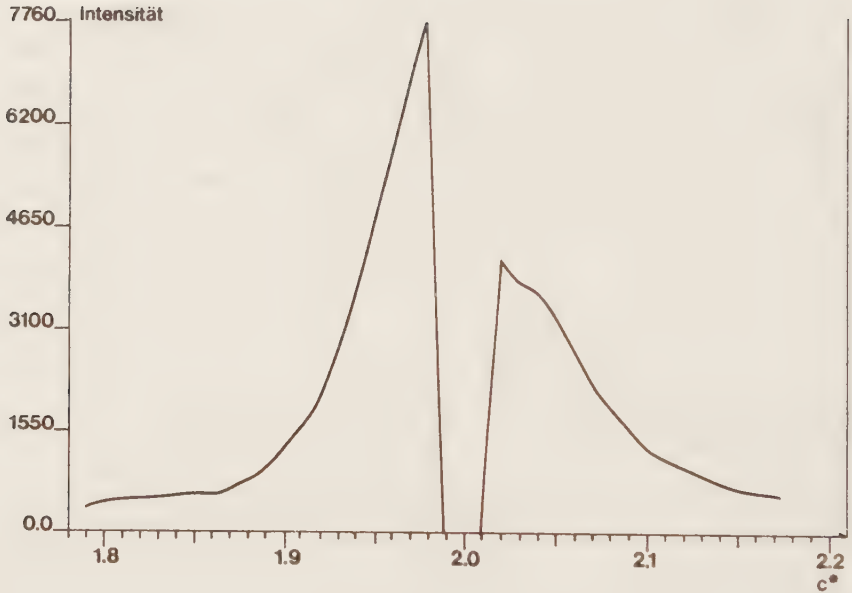


Abbildung 23: Intensität der diffusen Streuung bei
 $\lambda = 1.392 \text{ \AA}$ (DESY-Messung)

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen nur die diffuse Streuung um den (002)-Reflex, gewonnen aus den Messungen in Hamburg. Es ist deutlich die Übereinstimmung der beiden Kurven sowohl im Verlauf, als auch in der absoluten Höhe zu erkennen. Die Abbildung 24 gibt die Differenz zwischen der Messung aus Abbildung 22 und 25 wieder.

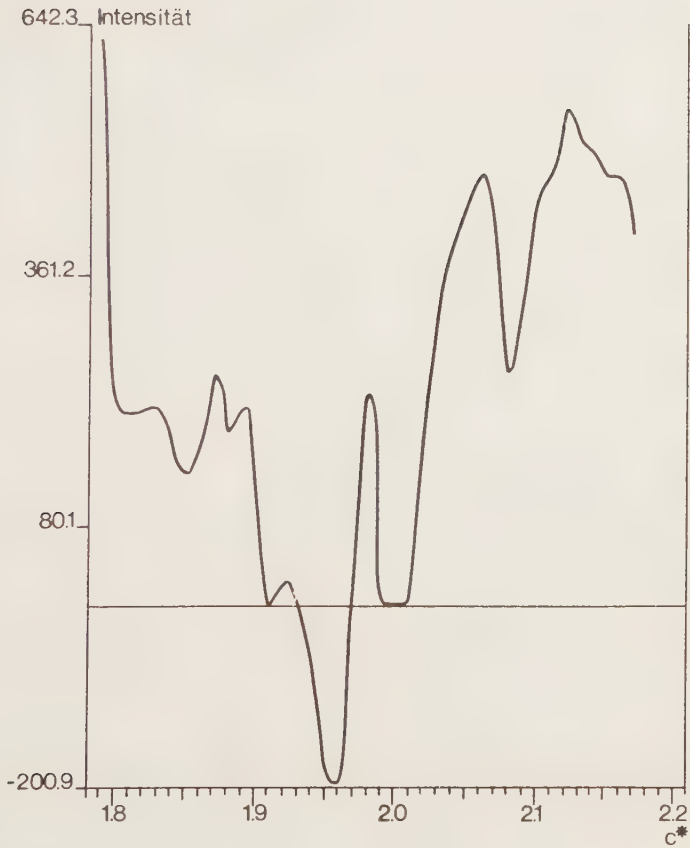


Abbildung 24: Differenz der Intensitäten für die Messungen vom DESY

$$I_{\lambda_1=1.2764 \text{ \AA}} - I_{\lambda_2=1.392 \text{ \AA}}$$

Die Abbildung 25 zeigt zum Vergleich die Messung mit Chrom $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ von München. Qualitativ ist der Verlauf der Kurve sehr ähnlich denen aus den Abbildungen 22 und 23. Diese Messung hat die beste Auflösung von allen am AWD gewonnenen Daten. Dennoch reicht hier der Bragganteil der Streuung weiter in den Bereich der diffusen Streuung hinein. Dadurch ist die Aussparung in der Mitte größer. Der quantitative Unterschied in der diffusen Streuung kann durch einen Skalenfaktor ausgeglichen werden.

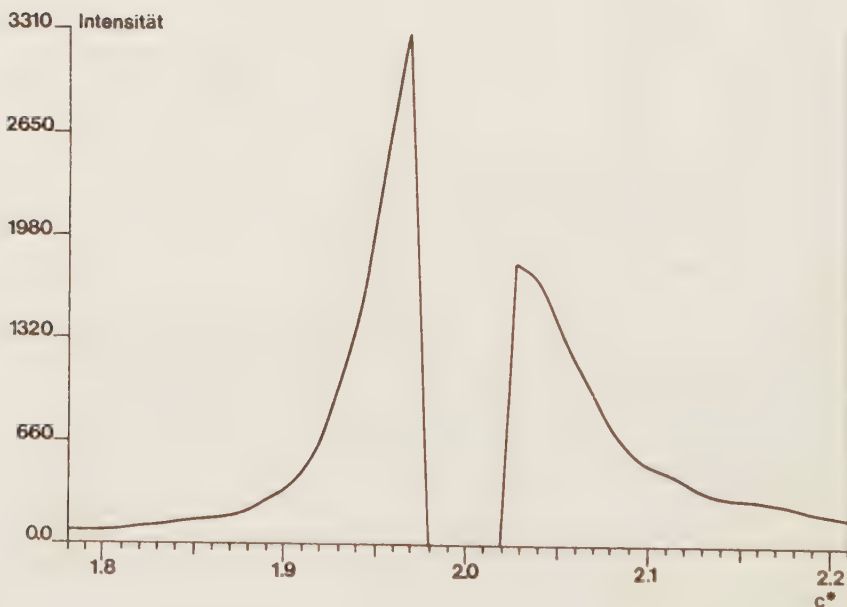


Abbildung 25: Intensität der diffusen Streuung bei $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ (München)

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Messungen mit dem AWD aufgrund der schlechteren gerätebedingten Auflösung und der für manche Wellenlängen ungenügenden Primärintensität einen zu großen Meßfehler beinhalten. Darin dürfte der Grund für die ungenügenden Ergebnisse zu suchen sein. Leider konnte am HASYLAB in Hamburg nicht das geplante Meßprogramm durchgeführt werden, so daß die Ergebnisse insgesamt nicht den Erwartungen entsprechen.

Auswertung

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die Methoden beschrieben, die zur Bearbeitung der einzelnen Messungen notwendig sind, um deren Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Danach werden Weißenbergaufnahmen verschiedener Schichten diskutiert, die Informationen über die Verteilung der Guinier-Preston-Zonen im hier untersuchten Kristall liefern. Aus diesen Filmaufnahmen werden auch erste Entwürfe über das Aussehen der Zonen erstellt. Im weiteren Verlauf wird über die anomale Streuung das Bild der G.P.-Zonen verbessert. Im letzten Teil dieses Abschnitts wird dann noch eine modellfreie Methode zur Ermittlung der einzelnen Strukturfaktoren vorgestellt und deren Ergebnisse mit den übrigen verglichen und diskutiert.

7.1 Skalierung der Messungen

Um aussagekräftige Ergebnisse in der Nähe der Braggreflexe zu erhalten, müssen die einzelnen Messungen auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden. Hierzu skaliert man die Messungen zueinander. Skalieren kann man auf den Untergrund, auf die Integralintensitäten der einzelnen Braggreflexe oder auf den (000)-Reflex.

Eine Skalierung auf die Braggreflexe ist problematisch, da das Intensitätsverhältnis der (002)/(004)-Reflexe der einzelnen Messungen nicht vergleichbar ist. Außerdem läßt die Meßapparatur für $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ eine Messung nur bis $l=3$ zu. Aus diesen Gründen ist eine Skalierung auf die korrigierten Intensitäten der (002)-Reflexe angebracht und als weitere Möglichkeit eine auf die theoretischen Braggintensitäten.

In Tabelle 8 sind die mittels einer simultanen Anpassung an Gauß- und Lorentzlinien gerechneten Intensitäten für die Braggreflexe der einzelnen Messungen dargestellt [42]. Alle in München gemessenen Daten sind einer Absorptions- und Polarisationskorrektur unterzogen worden. Die Lorentzkorrektur wurde nur für $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ durchgeführt und für die anderen aus dem im Abschnitt 5.2 angeführten Grund weggelassen (Punktmessungen).

Reflex	λ ($\text{\AA}$)	Halbwerts- breite ($^{\circ}\omega$) in λ^*	Inten- sität	$\frac{I(002)}{I(004)}$
002	0.70926	0.1809	781.68	2.6437
004		0.2521	295.68	
002	1.27640	0.1285	444.97	1.9135
004		0.1981	232.54	
002	1.38500	0.2100	19.24	1.0858
004		0.2940	17.72	
002	1.39217	0.1815	89.67	1.5543
004		0.3736	57.69	
002	2.28962	0.3172	2221.68	

Tabelle 8: Mit GL-Programm angepasste Intensitäten

Wie aus der letzten Spalte der Tabelle 8 zu ersehen ist, treten sehr starke Schwankungen im Intensitätsverhältnis des (002) zum (004)-Reflex auf. Mit diesen fehlerhaften Werten führt eine Skalierung der Messungen aufeinander zu verfälschten Ergebnissen für die diffuse Streuung. Eine Skalierung mit den theoretischen Braggintensitäten scheint daher sinnvoller zu sein.

7.2 Berechnung der theoretischen Intensitäten

Allgemein gilt folgende Gleichung zur Berechnung der Intensitäten von Braggreflexen:

7.2.1 Berechnung des Strukturfaktors

$$F = \sum (f_k + if_k) \cdot \{ \cos(2 \cdot \pi \cdot H) + i \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot H) \} \cdot e^{-W}$$

$$\text{mit } W = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2$$

f_k $\hat{=}$ Atomformfaktor + f'

if_k $\hat{=}$ Korrekturwert f''

H $\hat{=}$ $hx + ky + lz$

θ $\hat{=}$ Beugungswinkel

λ $\hat{=}$ Wellenlänge (Å)

Nachdem das Metall Aluminium im kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisiert, ist das reziproke Gitter raumzentriert, das heißt, es genügt der Auslöschungsregel, daß entweder alle (hkl) gerade oder ungerade sind. Da der Kristall parallel zu einer [1 1 0]-Richtung justiert war, wurden die diffusen Streifen entlang der [0 0 1]-Richtung ausgemessen.

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \cos 2 \cdot \pi \cdot H &= 1 \\ \sin 2 \cdot \pi \cdot H &= 0 \end{aligned} \quad \text{und}$$

Demnach verkürzt sich die Gleichung (7.1) zu:

$$F = \sum (f_k + if_k) \cdot e^{-W} \quad \text{Gl. (7.2)}$$

Da der Kristall nicht nur aus einer Atomsorte besteht, sondern sich im Aluminiumgitter 1.67 At% Kupfer befinden, ist die Gleichung (7.2) noch zu modifizieren:

$$\begin{aligned} F = \sum (f_k + if_k) \cdot e^{-W} \cdot \text{At\%Al} + \\ + \sum (f_k + if_k) \cdot e^{-W} \cdot \text{At\%Cu} \end{aligned} \quad \text{Gl. (7.3)}$$

In der Einheitszelle sitzen vier Atome. Die Intensität berechnet sich nach:

$$I = F \cdot F^* = |F|^2 = 4 \cdot (\quad)^2 \quad \text{Gl. (7.4)}$$

$$(\quad) = \text{Gleichung (7.3)}$$

Aus den durch das Experiment gegebenen Beugungswinkeln lassen sich die $\sin^2 \Theta/\lambda^2$ Werte ermitteln. Als Mittelwert aus den fünf benutzten Wellenlängen ergeben sich folgende Zahlen:

	Reflex	002	004
$\sin \Theta/\lambda$		0.2521 $\pm$ 0.0005	0.4972 $\pm$ 0.0026
$\sin^2 \Theta/\lambda^2$		0.06355	0.24720

Tabelle 9: Berechnete $\sin \Theta/\lambda$ -Werte

Die Werte für die von $\sin \Theta/\lambda$ abhängigen Atomformfaktoren wurden aus den International Tables (1) entnommen, an eine Exponentialfunktion angepasst und für die in Tabelle 7 stehenden Daten extrapoliert (siehe Tabelle 10).

Element	Reflex	Atomformfaktor
Alumi- nium	002	8.5268
	004	5.5960
Kupfer	002	21.2635
	004	14.1803

Tabelle 10: Atomformfaktoren der Reflexe (002) und (004) für die einzelnen Elemente

Wie aus der Gleichung (7.3) zu ersehen ist, benötigt man für die endgültigen Berechnungen der Intensitäten noch die Korrekturwerte f' und f'' sowie die Temperaturfaktoren der im Kristall befindlichen Atome.

Die Temperaturfaktoren wurden aus den International Tables (1) entnommen. Sie betragen für Aluminium und Kupfer:

$$U_{Al} = 0.0099 \quad ; \quad U_{Cu} = 0.0073$$

Die Korrekturwerte für f' und f'' lassen sich auf mehrfache Art ermitteln. Man kann sie aus den Tables entnehmen, mit aufwendigen Apparaturen messen oder berechnen.

In Tabelle 11 sind die durch verschiedene Verfahren gewonnenen Größen für f' und f'' aufgelistet. Dabei bedeutet T, daß diese Werte aus den Tables entnommen sind, C sind Werte aus dem Computerprogramm von Don T. Cromer (40). Die mit F bezeichneten Werte stammen aus einer Arbeit von Freund und sind experimentell bestimmt (43).

Wellenlänge		Kupfer		Aluminium		
λ (Å)	f'	f''	Autor	f'	f''	Autor
0.70926	0.3	1.4	T	0.1	0.1	T
	0.245	1.265	C	0.048	0.051	C
	0.2	1.272	F	0.06	0.06	F
1.2764	---	---	T	---	---	T
	-1.713	3.385	C	0.155	0.17	C
	---	---	F	---	---	F
1.3850	---	---	T	---	---	T
	-5.5	0.486	C	0.175	0.199	C
	---	---	F	---	---	F
1.39217	---	---	T	---	---	T
	-4.467	0.49	C	0.176	0.202	C
	-4.25	0.5	F	0.173	0.242	F
2.28962	-1.1	1.3	T	0.2	0.6	T
	-0.794	1.193	C	0.317	0.521	C
	---	---	F	---	---	F

Tabelle 11: f' und f'' Daten von verschiedenen Autoren

Nach Einsetzen aller Werte in Gleichung (7.3) ergeben sich die theoretischen Intensitäten. Diese sind in Tabelle 10, rechte Spalte, aufgelistet. Zum Vergleich sind links die gemessenen Integralintensitäten aufgezeigt (siehe auch Tabelle 8). Daraus ergeben sich sehr unterschiedliche Skalierungsfaktoren. Legt man die gemessenen Intensitäten zu Grunde, so bewegen sich die Skalenfaktoren zwischen 0.361 und 7.78 bezogen auf Reflex (002) mit $\lambda=0.70926$ Å ≈ 1 . Für die gerechneten Intensitäten ergeben sich daraus Werte zwischen 0.857 und 0.96.

λ (Å)	Reflex	Intensität gemessen	Intensität berechnet
0.70926	002	781	1217
	004	296	486
1.27640	002	445	1280
	004	233	524
1.38500	002	19.3	1262
	004	17.7	517
1.39217	002	89.7	1268
	004	57.7	517
2.28962	002	2221	1420

Tabelle 12: Gemessene und berechnete Intensitäten

Da keine der vorgestellten Skalierungsmöglichkeiten zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, wurden die Meßkurven wie im Abschnitt 6.7 beschrieben am Punkt $\lambda=0.5$ aneinander angepaßt. Das bedeutet, daß eine Anpassung mit der diffusen Streuung durchgeführt wurde, Dies scheint am Punkt $\lambda=0.5$ berechtigt zu sein, da es sich hier um fast reine Kupferstreuung ohne Spannungsfeldbeiträge handelt.

7.3 Interpretation der Weißenbergaufnahmen

Der mathematische Ansatz zur Berechnung der diffusen Streuung für eine in einem Gitter durch Fremdatome ersetzte Atomsorte wurde von Guinier (44) gegeben. Gerold (10) hat ihn zur Berechnung der diffusen Streuung des Einschichtmodells benutzt (siehe Anhang A). Der entscheidende Punkt dieses Modells ist, daß sich die während der Alterung abscheidenden Kupferatome nur in einer einzigen Schicht pro Zone ansammeln. Für die Struktur bedeutet dies, daß Aluminiumatome des allseitig kubisch flächenzentrierten Gitters in einer Schicht ersetzt werden. Die Kupferatome nehmen also, bezogen auf eine Elementarzelle, die Positionen (000) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ein. Zusätzlich treten die im Abschnitt 3.3 beschriebenen Verzerrungen im Gitter parallel zur z-Koordinate auf. Das führt wie gezeigt zur diffusen Streuung parallel $\&$ im reziproken Gitter.

7.3.1 Zweischichtmodell

Für das Zweischichtmodell kann man den Ansatz des Einschichtmodells verwenden. Vorausgesetzt wird, daß die Guinier-Preston-Zone weiterhin zentrosymmetrisch bleibt. Die Kupferatome nehmen nun Lagen ein, die in z-Richtung auch einen von Null verschiedenen Betrag haben. Für die Modellrechnung wurde angesetzt: Kupfer in (0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ für das Einschichtmodell und im hier diskutierten Fall in $(0 \ 0 \ \frac{1}{4})$ beziehungsweise $(0 \ 0 \ -\frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4})$ sowie $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ -\frac{1}{4})$.

Durch diese Maßnahme müssen alle benachbarten Atomschichten um den Betrag $1/4 + z$ verschoben werden. Dies gilt sowohl für die im Einschichtmodellansatz unverschobenen, als auch für die um den Betrag α_i (i =Schichtnummer) verschobenen Atomschichten. Ein solches Modell ergibt einen völlig verschiedenen Verlauf der diffusen Streuung, verglichen mit dem Einschichtmodell.

Zum Beispiel würden Auslöschungen in der diffusen Streuung bei (110) auftreten. Dies ist ebenso wenig zu sehen, wie eine Auslöschung der diffusen Streuung auf dem $[00l]$ -Stab bei (001), (003) und auch noch dazwischen. Dem Zweischichtmodell steht auch das Verschwinden der diffusen Streuung vor den Braggreflexen entgegen. In diesem Bereich des reziproken Gitters mußte diffuse Intensität auftreten.

7.3.2 Verhalten der diffusen Streuung vor dem Braggreflex

Die Weissenbergaufnahme der 0.-Schicht in Abbildung 26 zeigt eindeutig, daß die diffuse Streuung im Bereich vor den Braggreflexen niedriger Ordnung durch ein Minimum geht. Dasselbe Verhalten ist auch auf den Weissenbergaufnahmen der 2. und 4. Schicht zu sehen (Abbildung 27 und Abbildung 28).

Vergleicht man den Verlauf des Strukturfaktors der Modelle von Gerold [10], so sieht man in Abbildung 7, daß dieser im Bereich vor den Braggreflexen eines $[00l]$ -Stabes klein wird und sogar das Vorzeichen wechselt (siehe Abschnitt 4.1). Für das Einschichtmodell mit 100% Kupfer in der 0. Schicht der Zone erstreckt sich dieses Gebiet für die Wellenlänge $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ von $l = 1.85$ bis $l = 1.88$. Den Filmaufnahmen läßt sich entnehmen, daß die diffuse Streuung vor den Braggreflexen in einem ausgedehnteren Gebiet sehr klein wird.

Dieses Verhalten kann mit einem modifizierten Geroldmodell berechnet werden. Dazu reduziert man die Anzahl der Kupferatome der 0. Schicht einer Zone und setzt diese dann in die benachbarten Aluminiumschichten ein. Rechnerisch würde es genügen, die Zahl der Kupferatome in der 0. Schicht zu verringern, da das Einsetzen der Atome in die benachbarte Aluminiumschicht keine wesentliche Veränderung bewirkt. Aus der Weissenbergaufnahme der 0. Schicht mit Molybdän K α_1 Strahlung ermittelt man auf dem $[00\ell]$ -Gitterstab den Bereich für das Verschwinden der diffusen Streuung zwischen $\ell=1.75$ und $\ell=1.85$, beziehungsweise $\ell=3.7$ und $\ell=3.8$. Der Abbildung 29 ist zu entnehmen, daß für $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$ und eine Verringerung der Kupferkonzentration der 0. Schicht einer Zone um 30% der Verlauf der diffusen Streuung dem der Filmaufnahme entspricht. Allerdings stimmt das in der Nähe der Braggreflexe höherer Ordnung nicht so gut überein.

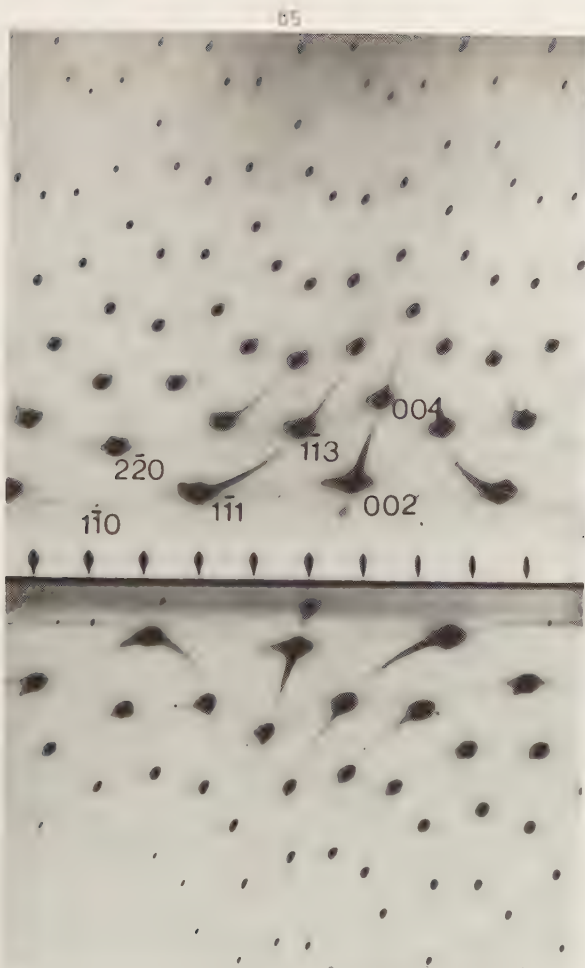


Abbildung 26: Weissenbergaufnahme 0. Schicht Moka
 27 Stunden 52.5 kV 100 mA
 Drehachse $[1 \bar{1} 0]$ Reflexe $h+k=0$

Die schwachen Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln entsprechen $\lambda/2$ Reflexe, die durch den verwendeten Quarzmonochromator erzeugt werden. Dies ist für alle abgebildeten Weissenbergaufnahmen gültig.

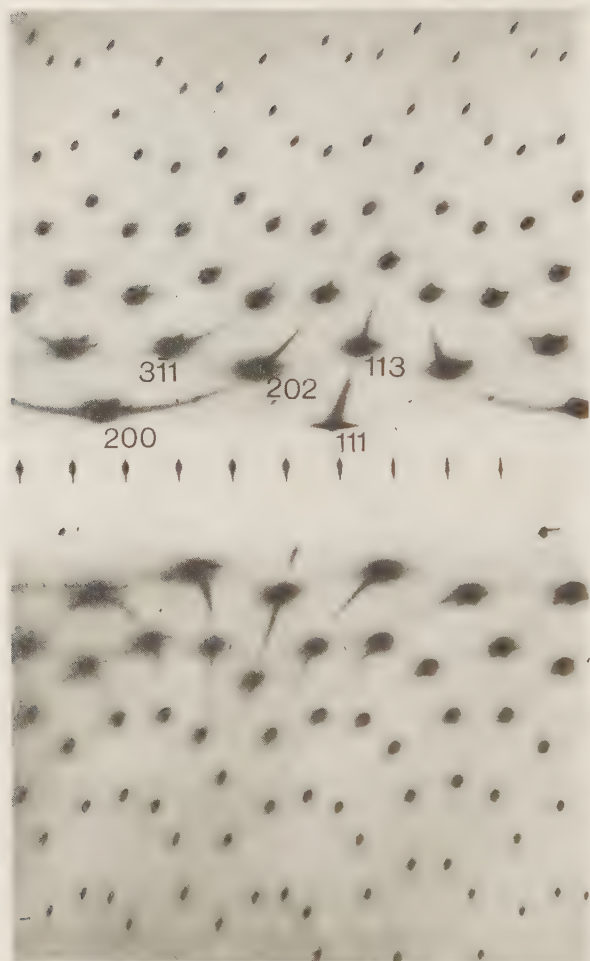


Abbildung 27: Weissenbergaufnahme 2. Schicht Moka
 27 Stunden 52.5 kV 100 mA
 Drehachse $[1 \bar{1} 0]$ Reflexe $h+k=2$

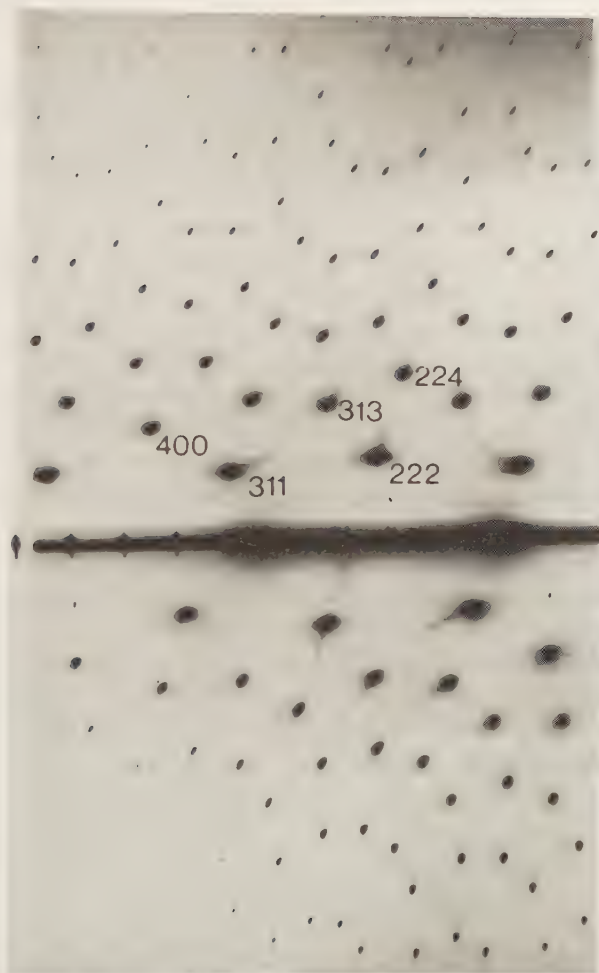


Abbildung 28: Weissenbergaufnahme 4. Schicht Moka
 28 Stunden 52.5 kV 100 mA
 Drehachse $[1 \bar{1} 0]$ Reflexe $h+k=4$

Aus der Messung am DESY, siehe Abbildung 22, 23 ist zu ersehen, daß die diffuse Intensität für dieselbe Wellenlänge vor dem Braggreflex (002) größer ist als danach. Dieses Verhalten vermag keines der Modelle von Gerold richtig wiederzugeben. Wie aber die Rechnung in der Abbildung 29 zeigt, wird durch die Verringerung der Kupferatome in der 0. Schicht der Zone die Intensität der diffusen Streuung vor dem Braggreflex angehoben (Strukturfaktor ist stärker negativ). Durch denselben Effekt wird der Strukturfaktor der diffusen Streuung nach dem Braggreflex abgesenkt und somit das Intensitätsverhältnis zugunsten der Intensität vor dem Braggreflex (002) beeinflußt. Wie im Abschnitt 4.3 beschrieben, kann man dieses auch mittels der anomalen Streuung erreichen. Die Beschreibung hier erklärt aber das Verhalten für $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$, das sonst nicht gegeben ist.

In der Abbildung 29 repräsentiert die Kurve drei den normalen Strukturfaktorverlauf nach dem Geroldmodell 4 [10]. Das heißt, es sind alle Kupferatome in der nullten Schicht der Zone versammelt. Bei den Kurven eins und zwei wurden 30% der Kupferatome aus der nullten Schicht entfernt und in eine Nachbarschicht verlagert. Kurve eins und zwei unterscheiden sich durch das f' , das bedeutet es ist hier gleichzeitig der Einfluß der anomalen Streuung zu sehen.

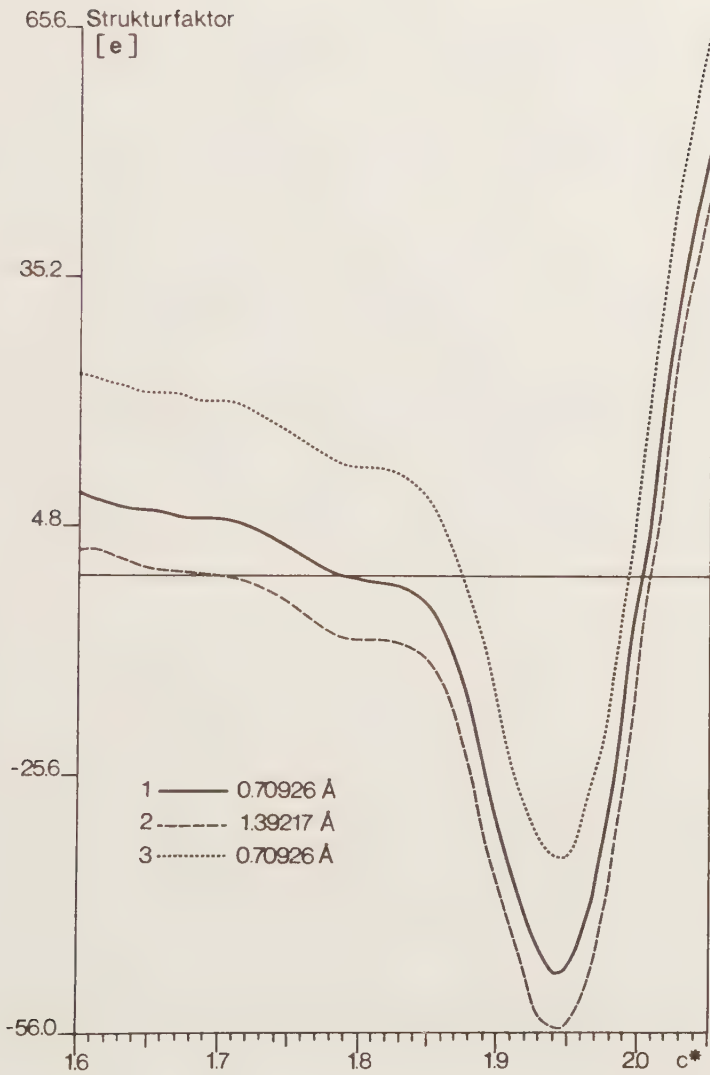


Abbildung 29: Einfluß der Verringerung der Kupferatome in der 0. Schicht einer Zone (Modellrechnungen)

Die Übereinstimmung der Filmaufnahmen mit der modifizierten Rechnung ist recht gut.

Es ist anzunehmen, daß die im Zentrum der Zone fehlenden Kupferatome sich in den unmittelbar benachbarten Aluminiumschichten befinden. Dort müssen sie sich, wie in der 0. Schicht, auch auf normalen Aluminiumgitterplätzen aufhalten. Das ergibt sich daraus, daß keine diffusen Überstruktureflexe in der unmittelbaren Umgebung der Braggreflexe auftreten, die auf ein geordnetes Gitter mit Kupferatomen außerhalb der 0. Schicht und außerhalb der Aluminiumatomplätze schließen lassen. Es könnte aber auch sein, daß die zentrale Kupferschicht nicht zu 100% besetzt ist, und keine weiteren Kupferatome sich in der Matrix befinden. Eine Überstruktur, die durch die Besetzung der Aluminiumplätze erzeugt wird, hätte ihre Reflexe wie diese Atome selbst in den Braggpunkten des reziproken Gitters.

Im Bereich der Kleinwinkelstreuung sollte nur der Beitrag der Kupferstreuung und eine eventuelle Verteilungsfunktion der Zonen zu sehen sein. Das Verzerrungsfeld liefert einen nennenswerten Beitrag zur diffusen Streuung erst bei höheren Beugungswinkeln. Dort allerdings überwiegt es deutlich gegenüber der Kupferstreuung, wie aus der starken diffusen Streuung in der unmittelbaren Umgebung der Braggreflexe zu entnehmen ist. Dieser Einfluß verstärkt sich mit zunehmender Entfernung vom Ursprung des reziproken Gitters. Aus den Filmaufnahmen der 0., 2. und 4. Schicht ersieht man, daß bei den höheren Ordnungen, zum Beispiel beim (008)-Reflex, die diffuse Streuung stark reduziert ist, und der diffuse Streifen zwischen dem (006)- und (008)-Reflex schwach ist, aber

kontinuierlich durchläuft. Neben der Abnahme des Atomformfaktors zu größeren Beugungswinkeln hin, ist der Faktor $\sin^6/\lambda$, mit dem der Temperaturfaktor gekoppelt ist, der Grund für die Reduzierung der Streuintensität. Einen identischen Einfluß auf die Intensität hat auch das bei höheren Ordnungen zerfließende Spannungsfeld.

7.3.3 Temperaturfaktor im Geroldmodell

Führt man einen formalen Temperaturfaktor in das Geroldmodell ein, so kann die Abnahme der diffusen Streuung bei höheren Beugungswinkeln simuliert werden. In der Rechnung wurden für die Aluminiumschichten in einer Guinier-Preston-Zone zwei getrennte Temperaturfaktoren angesetzt, einmal ein isotroper Temperaturfaktor in der h-,k-Ebene, in der die Atomzentren keine Verschiebungen aus der Ruhelage erfahren, und unabhängig davon einer in l-Richtung, das heißt parallel zu den Verzerrungen. Der Temperaturfaktor in l-Richtung wurde an die Verzerrungsparameter α_l des Geroldmodells gekoppelt.

Allgemein werden die Auslenkungen der Atome in x-, (h-) Richtung mit U_{11} , in y-, (k-) Richtung mit U_{22} und in z-, (l-) Richtung mit U_{33} bezeichnet. Für die Rechnung war $U_{11}=U_{22}$. Die Auslenkungsrichtungen U_{12} , U_{13} und U_{23} wurden wegen der Zentrosymmetrie und der kubischen Symmetrie des Kristalls vernachlässigt. Für $U_{11}=U_{22}$ wurde in die Rechnung der tabellierte Temperaturfaktor [1] für Aluminium von $U=0.0099 \text{ \AA}^2$ eingesetzt.

U_{33} wird hier nach folgender Gleichung berechnet:

$$U_{33i} = U_{330} - \{2 \cdot U_{330} \cdot d\alpha_i^2\} \quad \text{Gl. (7.5)}$$

$$\text{mit } U_{330} = U_{11} \text{ oder } 0.005 \leq U_{330} \leq 0.02$$

$$d\alpha_i^2 = \{i - \alpha_i\}^2 \quad \text{Gl. (7.6)}$$

$i \hat{=}$ Schichtnummer

$\alpha_i \hat{=}$ Verzerrung der i -ten Schicht (Anhang A)

Der Temperaturfaktor selbst wird hier nach folgender Gleichung berechnet:

$$TF = e^{-2\pi^2 \{h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{11} + l^2 c^{*2} U_{33}\}} \quad \text{Gl. (7.7)}$$

mit a^* , b^* , c^* reziproke Gitterkonstanten.

Berechnet man die diffuse Streuung auf einem $[00l]$ -Gitterstab, so werden h und k zu null und es bleibt nur noch der Einfluß für die l -Richtung übrig. Durch die Gleichung (7.5) wird U_{33} mit steigender Schichtnummer immer ähnlicher U_{330} und somit U_{11} , wenn $U_{330} = U_{11}$ eingesetzt wird. Mit dem Faktor TF aus Gleichung (7.7) wurde der Atomformfaktor des Aluminium multipliziert. Eine merkbliche Egalisierung der diffusen Streuung mit höheren Beugungswinkeln kann rechnerisch allerdings nur durch einen um den Faktor $10 \cdot U_{11}$ erhöhten Wert für U_{330} erreicht werden. Dies deutet jedoch darauf hin, daß das Spannungsfeld unter dem Einfluß des Temperaturfaktors bei höheren Ordnungen mehr oder weniger konstant wird und dadurch in diesem Bereich des reziproken Gitters zu einer kontinuierlichen diffusen Streuung führt.

Wenn die Größe des Spannungsfeld statistisch wird, muß allerdings bei höheren Beugungsordnungen Kupferstreuung auch senkrecht zur sonstigen diffusen Streuung sichtbar werden. Dies ist aber in keiner Filmaufnahme zu sehen. Das hat zur Folge, daß die Anhäufung von Kupferatomen in den Schichten außerhalb der zentralen Kupferschicht nur klein sein kann.

7.3.4 Verteilung der Zonen im Kristall

Einen sehr wichtigen Beitrag in der Interpretation der diffusen Streuung würde wie oben schon erwähnt die Kleinwinkelstreuung leisten. Da diese aber weder auf den Filmaufnahmen noch mit den Zählrohrmessungen aus apparativen- und am DESY aus Zeitgründen gemessen werden konnte, mußte für diesen Teil der diffusen Streuung der Gitterstab $[1-1\bar{1}]$ nach $[-11\bar{1}]$ herangezogen werden. In der Mitte dieses reziproken Gitterstabes würde der Braggreflex (110) liegen, der ausgelöscht ist. Genau an dieser Stelle aber ist der λ -Index zum erstenmal gleich Null, das heißt die bei (110) auftretende diffuse Streuung liefert in erster Näherung die Verteilung der Kupferatom in den Zonen.

Die nun folgende Interpretation der Verteilung der Zonen im Kristall und deren Aussehen stützt sich auf den Bereich der diffusen Streuung in der Umgebung des (110) -Reflexes. Dazu ist in der Abbildung 30 die Photometerkurve des diffusen Streifen vom $(1-1\ 1)$ über $(1\ 1\ 0)$ zum $(-1\ 1\ 1)$ Reflex dargestellt. Photometriert wurde diese Kurve von der Weißenbergaufnahme der 0. Schicht aus Abbildung 15. Die Registrierung entlang eines $[11\bar{1}]$ -Stabes ist aufgrund der Orientierung der Drehachse des Kristalls parallel einer $[110]$ -Richtung möglich.

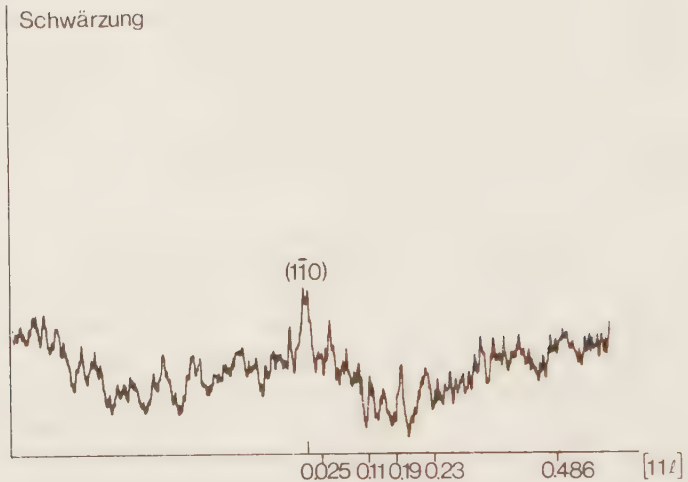


Abbildung 30: Photometerkurve von $(11l)$ für $-1 \leq l \leq +1$
auf dem diffusen Streifen
(nicht entzerrt)

Alle registrierten Dichtekurven wurden mit einem Graukeil ausgeführt, dessen maximale optische Dichte 0.36 beträgt. Das heißt, es handelt sich hier um sehr schwache Intensitäten (vergleiche Abbildung 18).

Wie die Photometerkurve zeigt ist bei (110) ein sehr geringer Anstieg der diffusen Streuung zwischen $l = \pm 0.19$ zu erkennen. Die Abbildung 31 zeigt Photometerkurven die senkrecht über den $[11l]$ -Gitterstab an der Stelle (110) und etwas daneben ausgeführt wurden. Die Integralintensität der beiden Registrierkurven ist nahezu gleich groß. Lediglich die rechte Kurve weist eine geringfügig höhere Spitzenintensität und eine etwas größere Fußbreite auf.

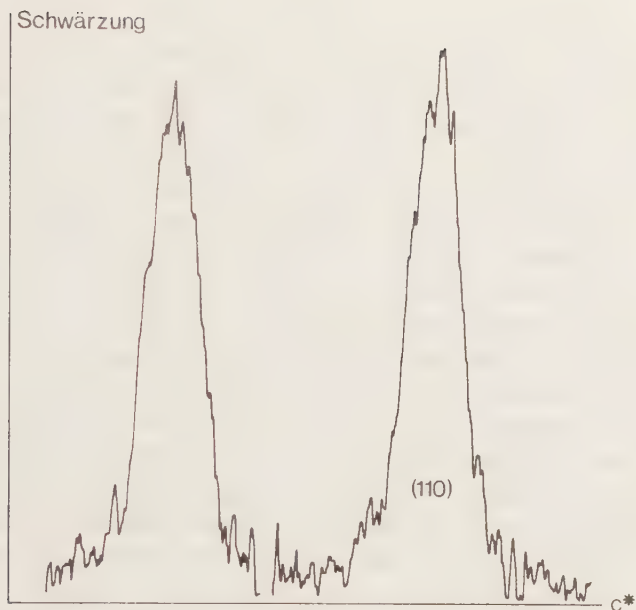


Abbildung 31: Photometerkurve senkrecht über den
diffusen Streifen bei (110) von Abb. 18

Es gibt zwei mögliche Ursachen für das Auftreten einer erhöhten diffusen Streuung an dieser Stelle. Einmal kann es ein Rest des $\lambda/2$ Reflexes der Molybdänstrahlung sein oder es ist zusätzliche diffuse Streuung, die vom Kupfer kommt. Da der Intensitätsanstieg nur sehr gering ist, der diffuse Streifen sich senkrecht zur λ -Richtung aber geringfügig verbreitert, ist anzunehmen, daß es sich in der Hauptsache um einen $\lambda/2$ Reflex des (220)-Reflexes handelt.

Aus dem kontinuierlichen Verlauf der diffusen Streuung bei (110) kann geschlossen werden: Es muß sich bei den Guinier-Preston-Zonen dieses Kristalls um eine Kupferschicht im Zentrum der Zone handeln. Ein Modell mit zwei benachbarten, gleichstark besetzten Kupferschichten scheidet aus. Die Verzerrungen folgen der Auslöschungsregel eines näherungsweise flächenzentrierten Gitters, da keine Anhäufung der Intensitäten zum Beispiel bei (110), (310) oder (510) zu sehen ist. Der Intensitätsverlauf ist bei allen Filmaufnahmen, auch in den verschiedenen Schichten, für dieselben Stellen des reziproken Gitters gleich. Aus dem Anstieg der diffusen Intensität bei (110) allein kann man keine Verteilungsfunktion für die Zonen herleiten. Dies ist nur im Bereich des (000)-Reflexes möglich, weil wie im Abschnitt 4.2.1 gezeigt auch die Verteilungsfunktion der Auslöschungsregel eines flächenzentrierten Gitters folgt. Naudon (22) fand für seinen Kristall einen mittleren Abstand der Zonen von 11 Gitterkonstanten oder 45 Å parallel zur λ -Richtung.

In dem untersuchten Kristall sind die Guinier-Preston--I-Zonen im wesentlichen aus einer Schicht mit Kupferatomen und dem Verzerrungsfeld aufgebaut. Maximal befinden sich 30 At% der Kupferatome in einer bis zwei benachbarten Aluminiumschichten. Die Fernordnung der G.P.-Zonen im Wirtsgitter bleibt, wie im Abschnitt 4.2 gezeigt erhalten. Aufgrund der fehlenden Auslöschung der diffusen Streuung bei (110) kann geschlossen werden, daß es sich im wesentlichen um planare Kupfereinlagerungen parallel zu den $\{100\}$ -Ebenen handelt.

Zur Erhärtung dieser Tatsache wurde eine Weißenbergaufnahme der 1. Schicht aufgenommen. Diese zeigt, da hier alle Braggreflexe ausgelöscht sind, nur ein System von diffusen Streifen. Diese Streifen verlaufen in Richtungen von Braggreflexen aus der 0. Schicht zu Braggreflexen zur 2. Schicht. Man hat es also nur mit dem dreidimensionalen diffusen Streifensystem zu tun. Die Zonen sind parallel zu allen $\{100\}$ -Ebenen zu finden. Daß die diffuse Intensität mit steigender Beugungsordnung abnimmt liegt unter anderem am Temperaturfaktor und der Abnahme des Atomformfaktors. Beschreibt man die Verzerrungen mit einer Longitudinalwelle, die einer Dichtewelle entspricht, und überlagert diese der Kupferstreuung, so ist der Beitrag zur Kleinwinkelstreuung einer solchen Dichtewelle sehr klein oder verschwindet ganz. Zu höheren Ordnungen im reziproken Gitter nimmt aber dadurch die Breite der Zonen zu. Dies könnte mit ein Grund sein, daß die diffuse Intensität mit steigender Ordnung abnimmt.

Die Abbildung 32 zeigt jeweils die Photometerkurven des Gitterstabes (11 $\bar{1}$) für $-1 \leq l \leq +1$ der 0. Schichtlinie einer Weißenbergaufnahme mit Molybdänstrahlung. Das Übersetzungsverhältnis Filmvorschub zu Papiervorschub beträgt bei beiden 1:7.5. Die Kurven sind wegen der Übersichtlichkeit gegeneinander versetzt. Die untere Kurve ist identisch mit der in Abbildung 30. Die Filmaufnahmen wurden in einem zeitlichen Abstand von 30 Monaten gemacht. Für die zweite Aufnahme wurde ein Quarzmonochromator benutzt, der sehr deutliche $\lambda/2$ Reflexe erzeugt. Ansonsten kann man beide Kurven so übereinander legen, daß sie zur Deckung kommen. Dies verdeutlicht, daß sich der Kristall über den gesamten Zeitraum der Messungen nicht verändert hat, was auch zu erwarten war.

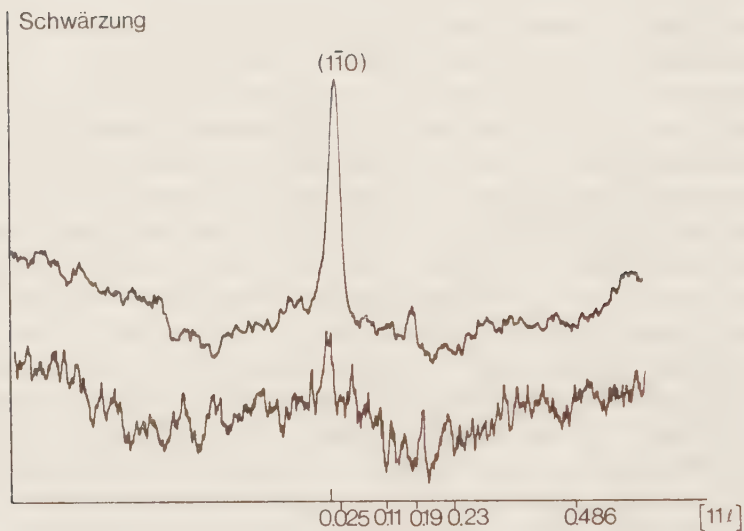


Abbildung 32: Photometerkurven der Filmaufnahmen aus
 Abbildung 26 (oben) und Abbildung 18
 (unten) $(11l)$ für $-1 \leq l \leq +1$
 parallel des $[11l]$ -Gitterstabes

7.4 Anpassung mit Programm GERFIT

Mit dem Rechenprogramm GERFIT (45) sollte zum ersten Mal der Einfluß der anomalen Streuung auf die diffuse Streuung gezeigt werden. Dazu ist zunächst der Anteil der Braggstreuung von der diffusen Streuung zu trennen. Es ist klar, daß eine solche Trennung nie ganz vollständig ist, da Anteile wie zum Beispiel die thermisch diffuse Streuung und Gitterbaufehler durch Versetzungen gar nicht oder nur unvollständig berücksichtigt werden können. Wie sich im Abschnitt 7.1 gezeigt hat ist das Programm GL (42) nicht in der Lage die Braggstreuung von der diffusen Streuung zu separieren. Aus diesem Grund wurde mit dem Programm GERFIT eine andere Strategie verfolgt. Es handelt sich dabei um eine sogenannte Vorwärtsstrategie.

Dazu ermittelt man in einem ersten Schritt die Auflösungsfunktion und faltet anschließend damit die theoretisch berechnete Kurve. Bei der normalen Vorgehensweise werden die gemessenen Daten mit einer Gerätefunktion entfaltet. Um die Auflösungsfunktion, kurz die Auflösung, zu erhalten, führt man als erstes eine direkte Anpassung des Braggreflexes an eine Pearson Typ VII Funktion aus (46). Dabei erhält man dann die Halbwertsbreite der Funktion und den Funktionstyp. Dieser Funktionstyp X_m ist variabel und kann prinzipiell Werte zwischen 1 und ∞ annehmen. Dabei entspricht $X_m=1$ einer Lorentzkurve und $X_m=10$ einer Gaußschen Glockenkurve. Im zweiten Schritt werden nun die Theoriekurve und die Daten, die nicht zum Braggreflex gehören, gefaltet und der Braggreflex anschließend hinzuaddiert (siehe Gleichung (7.8):

$$F_{\text{theoretisch}} = F_{\text{Gerold}} * \text{Auflösung} + \text{Bragg} \quad \text{Gl. (7.8)}$$

In einem dritten Abschnitt wird der Ausdruck in Gleichung (7.9) minimiert.

$$(Y_{\text{mess}} - Y_{\text{th}})^2 = \text{Minimum} \quad \text{Gl. (7.9)}$$

Daraus erhält man als Ergebnis den Anpassungsparameter des Geroldmodells. Hierbei wurden aber nicht Modellparameter selbst angepaßt (siehe Anhang A), sondern lediglich ein unverändertes Modell nach Gerold (10) über einen Skalierungsfaktor gerechnet. In mehreren nacheinander ausgeführten Rechnungen wurden die verschiedenen Modellvarianten versucht.

In den Abbildungen 33 und 34 sind zwei beispielhafte Ergebnisse dargestellt. Angepaßt wurde jeweils das Modell 4 von Gerold (10). Die erste der beiden Abbildungen zeigt eine gute Anpassung des Reflexes (004) und der umgebenden diffusen Streuung an dieses Modell, weil bei der Faltung mit der Auflösungsfunktion, die im wesentlichen durch die Halbwertsbreite wiedergegeben wird, eine Verschmierung der Intensität erfolgt und die Anpassung dadurch erfolgreicher wird. Die Abbildung 34 demonstriert das Beispiel einer sehr schlechten Anpassung. Die Rechnungen mit anderen Modellvorschlägen von Gerold erbrachten keine Verbesserung (siehe Abbildung 35).

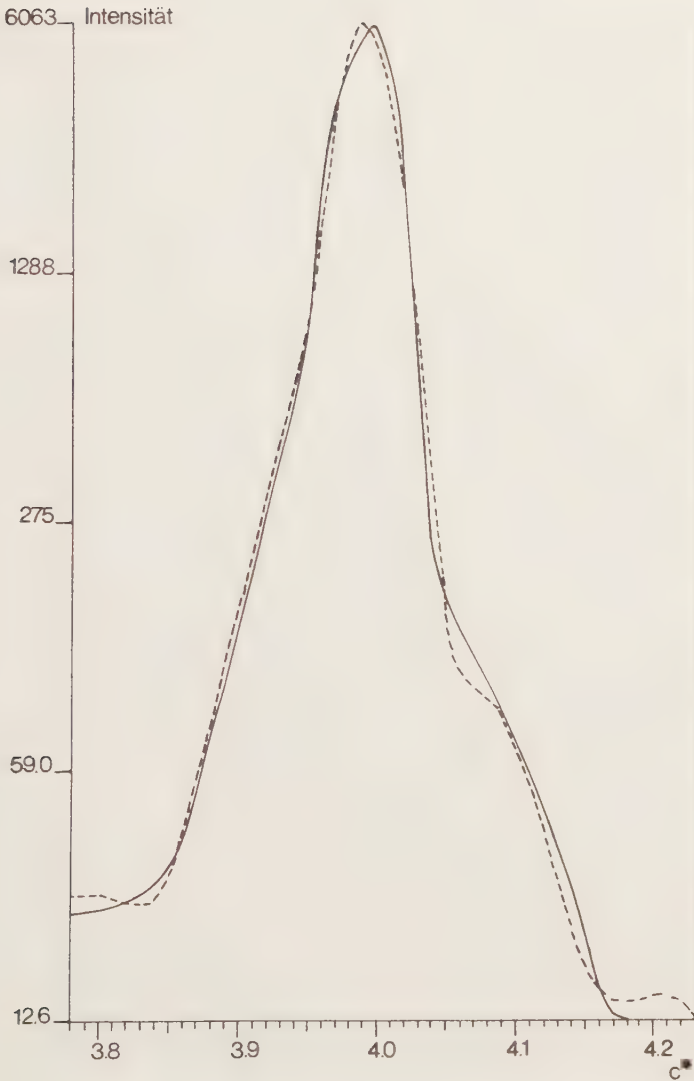


Abbildung 33: (004)-Reflex angepaßt mit GERFIT
 Geroldmodell 4
 gestr. Linie = berechnete Kurve
 durchgezogene Linie = Messung Mo k_{α}

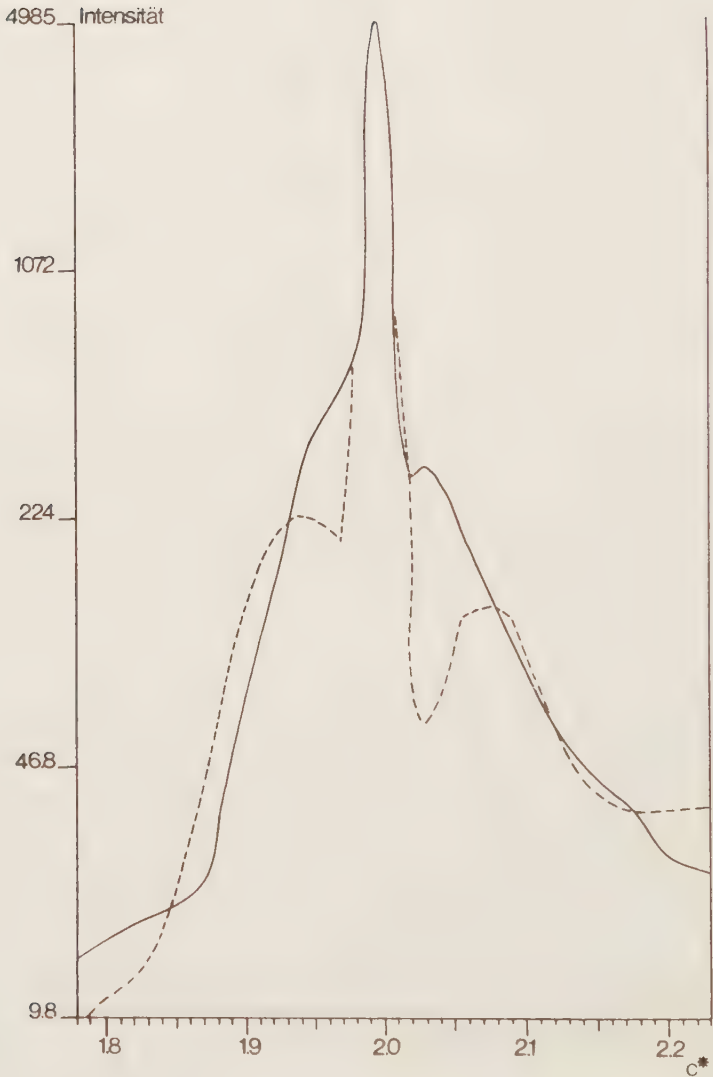


Abbildung 34: (002) Reflex angepaßt mit GERFIT

Geroldmodell 4

gestr. Linie = berechnete Kurve

durchgezogene Linie = Messung Cu k_β

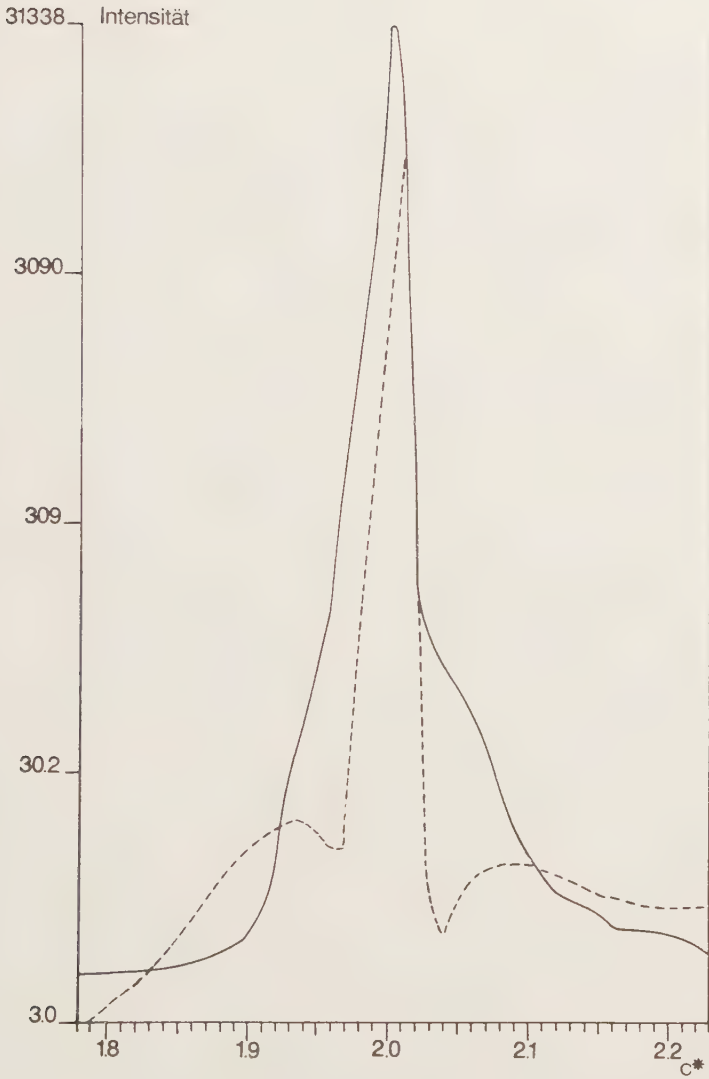


Abbildung 35: (002)-Reflex angepaßt mit GERFIT

Geroldmodell 6

gestr. Linie = berechnete Kurve

durchgezogene Linie = Messung Au λ_α

In Tabelle 13 ist eine Übersicht der Anpassungen des Modells Nummer 4 von Gerold [10] an die mit den verschiedenen Wellenlängen gemessenen Daten dargestellt.

Modell Nummer 4

Wellenlänge (Å)	Reflex	Halbwerts- breite (°w)	Anpassung
0.70926	002	0.1809	±
	004	0.2521	+
1.27640	002	0.1285	-
	004	0.1981	-
1.38500	002	.---	∴
	004	.---	∴
1.39217	002	0.1815	-
	004	0.3736	+
2.28962	002	0.3172	-

Tabelle 13: Ergebnisse der Anpassungen mit Programm GERFIT

- + ≙ gute Anpassung
- ± ≙ indifferente Anpassung
- ≙ schlechte Anpassung
- ∴ ≙ Anpassung nicht möglich
wegen zu geringer Intensität

Wie aus den Abbildungen 33 bis 35 und aus der Tabelle 13 zu ersehen ist, war eine Anpassung der Modelle von Gerold (10) mit unterschiedlichem Erfolg gegeben. In erster Linie sollte mit der Vorwärtsstrategie die Gerätefunktion des AWD ermittelt werden, um dadurch eine Möglichkeit in die Hand zu bekommen, die diffuse Streuung von den Braggreflexen zu trennen.

Vergleicht man die Halbwertsbreiten der Braggreflexe aus dieser Methode (Tabelle 13) mit denen aus dem Programm GL (42) (Tabelle 8), so stellt man fest, daß diese identisch sind. Als Folge davon ist mit dieser Methode leider auch keine bessere Abtrennung der diffusen von der Braggstreuung möglich. Es läßt sich nur sagen, daß für die (004)-Reflexe bei $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.39217 \text{ \AA}$ die diffuse Streuung gute Übereinstimmung mit der aus dem Geroldmodell Nummer 4 berechneten besteht. Das bedeutet wiederum, daß die Vorzeichen des Gesamtstrukturfaktors, die aus diesem Modell errechnet werden (Anhang A), recht gut stimmen. Die gemessene diffuse Intensität stimmt einmal mit und einmal ohne anomalen Streubeitrag mit den gerechneten Werten für ein und dasselbe Modell mit den zwei Kurven gut überein (vergleiche Abbildung 19). Aus diesen beiden verschiedenen Datensätzen kann allerdings keine auch für die übrigen Wellenlängen gültige Aussage gemacht werden.

7.5 Strukturbestimmung

Da man unter der Struktur einer Guinier-Preston-Zone die Kupferverteilung und die Verschiebung der Netzebenen verstehen kann, wurde eine Strukturbestimmung durchgeführt. Wie im Abschnitt 7.3.4 gezeigt, tritt für den hier untersuchten Kristall keine Verteilungsfunktion auf. Aus dem Aussehen der diffusen Streifen konnte ferner geschlossen werden, daß es die repräsentative Zone schlechthin nicht gibt. Es ist aber auch nicht so, daß sich jede Zone völlig von den anderen unterscheidet. Man kann also durchaus die Struktur der Zonen bestimmen, wohl wissend, daß es sich dabei um eine gemittelte Struktur handeln muß (siehe auch Abschnitt 4.2.2).

Durch die Verwendung eines relativ großen Datensatzes, verglichen mit denen für die anomale Streuung, sollte zunächst eine in gewissen Grenzen gesicherte Strukturbestimmung durchgeführt werden. Anschließend sollte durch die Verwendung der kleineren Datensätze mit den verschiedenen Wellenlängen der Einfluß der anomalen Streuung auf die diffuse Streuung bestimmt werden. Dazu wäre, ausgehend von der bestehenden Struktur, nur noch ein Skalenfaktor zu verfeinern. Anschließend sollte, sofern der Fehler nach der Skalenfaktorenanpassung nicht zu groß wird, eine Verfeinerung der ersten fünf bis zehn Aluminiumlagen durchgeführt werden, um daraus die Gesamtstrukturfaktoren und deren Vorzeichen zu erhalten. Diese würden dann den Einfluß der anomalen Streuung auf die diffuse Streuung wiedergeben.

Da das zur Verfeinerung benutzte Programm SHELX 76 (47) nur ganzzahlige (hkl) verwenden kann, wurde die Einheitszelle von $a_0 = 4.0494 \text{ \AA}$ mit dem Faktor 50 multipliziert, so daß $a_1 = a_2 = 4.0494 \text{ \AA}$ blieben und a_3 sich auf $202.47 \text{ \AA}$ vergrößerte. Dies liegt an der Obergrenze der von Guillot (21) vorgeschlagenen Abstände der Zonen. Zusätzlich wurden aus

den mit der Schrittweite von $\Delta l = 0.01$ gemessenen Intensitäten immer zwei zu einem Wert zusammengefaßt. Für die Verfeinerungsrechnungen wurde zunächst eine Parallelmessung mit $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ verwendet, die entlang des reziproken Gitterstabs $[00l]$ einen Bereich von $l = 0.46$ bis $l = 7$ in der normalen Zelle oder von $l = 23$ bis $l = 350$ in der 50-fachen Zelle abdeckt. Leider wurden wegen der für das Zählrohr zu großen Intensität für Molybdänstrahlung die engeren Bereiche um die Braggreflexe und diese selbst nicht mitgemessen, da es sich hierbei ursprünglich nur um eine erste Übersichtsmessung gehandelt hat. Diese Meßpunkte wurden nachträglich bestimmt und durch überlappende Bereiche skaliert und hinzugefügt.

In der normalen fcc-Zelle des Aluminiumgitters befinden sich vier Atome. Führt man die Projektion auf einen $[100]$ -Gitterstab aus, so verbleiben zwei Atome pro Zelle, was bedeutet, daß sich in der 50-fachen Elementarzelle 100 Atome befinden.

7.5.1 SHELX-76 Verfeinerung

Zum Start der Verfeinerungen mit dem Programm SHELX-76 (47) wurden die Atomlagen, entsprechend dem Geroldmodell eingesetzt. Verfeinert wurde sowohl mit einer zentrosymmetrischen als auch mit einer azentrischen Struktur. In der Zelle der zentrosymmetrischen Struktur reduziert sich die Anzahl der Atome aufgrund der Spiegelsymmetrie bei 0.5-Zellkante die Anzahl der Atome von 100 auf 50 und somit auch die Anzahl der Lage- und Temperaturparameter der zur Verfeinerung freizugebenden Atome.

Aus der Verfeinerung mit der 50-fachen Zelle ergeben sich für die Atomlagen im zentrosymmetrischen, sowie im azen-trischen Fall nichtverschobene Positionen. Dagegen sind die errechneten Temperaturfaktoren in beiden Varianten deutlich verschieden.

Gemeinsam war allen Verfeinerungen, daß die Lagen der Aluminiumatome ab dem Atom Nummer 11 bei der zentrosymme-trischen Variante bis zum Ende der Zelle und bei der azen-trischen bis Aluminiumatom 89 fixiert waren. Ebenso wurden die Temperaturfaktoren über eine gemeinsame Variable für alle diese Atome verfeinert oder konstant gehalten.

Zur Verfeinerung freigegeben waren die Lagen des Kupfer-atoms und der Aluminiumatome in den Schichten 1 bis 10 im zentrosymmetrischen und zusätzlich die Aluminiumatome Nummer 90 bis 99 im azen-trischen Fall. Die Temperaturfaktoren wur-den für das Kupferatom und die oben angeführten Aluminium-atome freigelassen. Zusätzlich war im zentrosymmetrischen Fall der Temperaturfaktor des Aluminiumatoms in der Zellmit-te freigegeben.

Wie oben schon erwähnt wurden die Atomlagen, nachdem die ersten 10 Atome mit einer verschobenen Startlage eingegeben worden waren, auf ihre ursprünglichen Lagen zurückgerechnet.

Da die Atome des Kupfers zirka 10% kleiner sind als die des Aluminiums, wurde die Besetzungszahl K der Kupferlage im zentrosymmetrischen Fall um 20% von 0.5 auf 0.6 und im azen-trischen Fall von 1.0 auf 1.2 erhöht. Die Veränderung von 20% entsteht als Folge der zweimaligen Projektion in h- und k-Richtung der Zelle. Diese Veränderung scheint ihre Berechtigung zu haben, weil bei einem Freilassen der Beset-zung in beiden Fällen die Besetzungsfaktoren etwa auf den theoretischen Wert erhöht werden.

Nach den Lagen der Atome und deren Besetzungszahlen wurde an der Verbesserung der Temperaturfaktoren gearbeitet. Deren Verfeinerung für die Atome 11 bis 49 oder bis 89 ergab meistens negative Werte, so daß die Atome nicht mehr positiv definiert waren. Darum wurde bei fast allen Schritten dieser Wert auf den theoretischen für $U_{11Al}=0.0099 \text{ \AA}^2$ fixiert (1).

Die Temperaturfaktoren der azentrischen Rechnung sind bei R-Faktoren von $R_G, R_M=22.53\%$ alle um einen Faktor 22 zu hoch. Dies bedeutet, daß an diesen Atompositionen die Elektronendichte zu gering ist. Eine Definition der R-Faktoren ist im Anhang D zu finden.

Für den zentrosymmetrischen Fall ist der Temperaturfaktor des Kupferatoms so groß, daß als Folge davon diese Atomlage unterbesetzt oder überhaupt nicht besetzt wäre. Die Aluminiumtemperaturfaktoren sind dagegen negativ, wobei sie von Aluminiumatom 1 = -0.01749 bis Atom 10 = 0.00496 kontinuierlich ansteigen. Daraus folgt, daß die Kupferatome nicht nur in der nullten Schicht, sondern auch außerhalb, einem Gradienten entsprechend, aufzufinden sind.

Ausgehend von den besten zu erreichenden Werten mit fixierten Besetzungen, wurde bei einer Verfeinerungsrechnung mit freien Besetzungen das Kupferatom auf $K=0.48$ erniedrigt. Die Besetzungen für die Aluminiumatome 1 bis 7 waren dafür alle größer als 1. Die Summe der Überschüsse der Aluminiumbesetzungen gibt in etwa die fehlende Besetzung des Kupferatoms wieder.

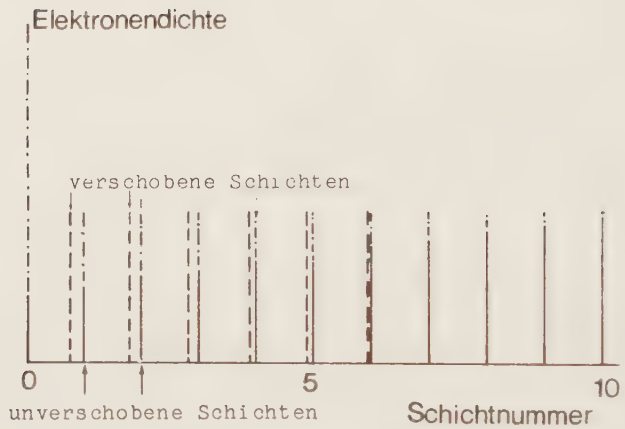


Abbildung 36: Schematischer Aufbau einer G.-P.-Zone
Modell nach Gerold und Verfeinerungs-
ergebnis

gestrichelte Linie $\hat{=}$ Geroldmodell
 durchgezogene Linie $\hat{=}$ Verfeinerung
 Aluminiumanteil
 strichpunkt. Linie $\hat{=}$ Verfeinerung
 Kupferanteil

Dieses Verhalten ist in Abbildung 36 zu sehen. Hier wird in einem gemeinsamen Schaubild der schematische Verlauf des Geroldmodells und das schematisierte Ergebnis für die oben beschriebene Verfeinerung dargestellt. Insgesamt sind nur 10 Atomschichten der 50-fachen Elementarzelle gezeichnet, um die Verschiebung der Schichten zum Zentrum hin zeigen zu können. Auch wurde in dieser Abbildung auf die bezüglich Null spiegelsymmetrische Hälfte der Zone verzichtet.

Dem Modell von Gerold (10) entspricht in der Abbildung 36 die gestrichelte Linie. Das Verfeinerungsergebnis wird von den durchgezogenen und strichpunktierten Linien dargestellt. Der Fußpunkt jeder durchgezogenen Linie symbolisiert die unverschobenen Aluminiumschichten. Der Kupferanteil des Geroldmodells in der nullten Schicht ist nicht eingezeichnet worden, da er 100% beträgt. Die strichpunktierte Linie ist der Kupferanteil der einzelnen Schichten, wie er in der Verfeinerungsrechnung ermittelt wird. Es ist zu sehen, daß in Null der weitaus größte Kupferanteil sitzt und der Rest sich auf bis zu 10 Schichten verteilt. Die gemessenen Strukturfaktoren $10 F_o$ verglichen mit den gerechneten $10 F_c$ sind aus der Tabelle im Anhang E zu entnehmen.

Bei all diesen Verfeinerungen darf man nicht vergessen, daß ein guter Teil der auftretenden Fakten auf einen reinen Recheneffekt zurückzuführen sein kann. Die geringe Auflösung der Messungen erschwert die ganzen Rechnungen zusätzlich.

Alle bisher beschriebenen Ergebnisse wurden mit der 50-fachen Zelle erzielt. Zusätzlich wurde noch mit Zellen verschiedener Größe gerechnet. Die neuen Zellen wurden einmal verdoppelt und einmal halbiert. Beide Verfeinerungen erga-

ben deutlich schlechtere R-Faktoren. Das deutet darauf hin, daß der mittlere Abstand der Zonen bei zirka 200 Å liegt, obwohl keine Verteilungsfunktion ermittelt werden konnte.

Die beschriebenen Verfeinerungen beziehen sich alle auf die Messung mit Molybdän $\lambda=0.70926$ Å. Eine Meßreihe mit Chrom $\lambda=2.28962$ Å wurde ebenfalls verfeinert. Die Ergebnisse lassen sich jedoch nicht mit denen der Molybdänmessung vergleichen.

Atom Nr.	normale Lage	verschobene Lage	Tempera- turfaktor U_{11}
1	0.010	0.0045	0.2301
2	0.020	0.0054	0.0410
3	0.030	0.0106	0.0001
4	0.040	0.0136	0.5446
5	0.050	0.0243	0.7081
6	0.060	0.0359	0.3224
7	0.070	0.0582	0.0001
8	0.080	0.0765	0.1890
9	0.090	0.0880	0.4982
10	0.100	0.1008	0.0251

Tabelle 14: Ergebnisse der Chrommessung für die Aluminiumatome.

Die berechneten Lage- und Temperaturfaktoren der Aluminiumatome 1 bis 10 in Tabelle 14 weichen so stark von den normalen Werten ab, daß keine physikalisch sinnvolle Interpretation gegeben werden kann. Das Ganze scheint ein reiner Recheneffekt zu sein.

Wie schon vorne erwähnt wird ausgehend von dem mittels des großen Datensatzes gewonnenen Ergebnis, mit den kleinen Datensätzen, die den Effekt der anomalen Streuung enthalten, gerechnet. Das heißt unter Verwendung des verfeinerten Atomdatensatzes aus der Messung mit $\lambda=23$ bis $\lambda=350$, in der 202 Å Zelle, wird nun mit je einem Datensatz bei dem die diffuse Streuung aus der Umgebung des (002) und (004)-Reflexes eingesetzt wurde, der Skalenfaktor in einem Verfeinerungsschritt angepaßt. Diese Datensätze entsprechen denen aus der Abbildung 19, aber ohne die Meßpunkte bei $\lambda=0.5$ und $\lambda=0.8$. Die Anpassung eines Skalenfaktors bewirkt nur eine Angleichung von RG an RM.

Wellenlänge (Å)		RG/RM azentrisch (%)	RG/RM zentrosym. (%)
0.70926	normal	22.52	22.58
0.70926	kurz	40.29	44.59
1.2764	kurz	61.67	60.51
1.39217	kurz	45.05	49.00
2.28962	kurz	29.53	48.99

Tabelle 15: Vergleich der R-Faktoren für die verschiedenen Datensätze im azentrischen und zentrosymmetrischen Fall.

normal $\hat{=}$ Datensatz von $\lambda=0.46$ - $\lambda=7.00$
kurz $\hat{=}$ Datensatz von $\lambda=1.80$ - $\lambda=2.20$
und von $\lambda=3.80$ - $\lambda=4.20$

In Tabelle 15 stehen die Ergebnisse sowohl für den azen-trischen als auch für den zentrosymmetrischen Fall.

Da schon für den kurzen Datensatz, mit derselben Wellen-länge $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$ gewonnen der R-Faktor von 22.52% beziehungsweise 22.58% auf 40.3% und 44.6% ansteigt, ist eine Aussage über den Einfluß der anomalen Streuung unmöglich. Eine solche Aussage könnte gewonnen werden, wenn mit diesen Datensätzen eine Verfeinerung der Lageparameter der Kupfer- und der ersten fünf Aluminiumatome, sowie deren Besetzung gerechnet werden könnte. Daran ist wegen des schon vor dem Start der Verfeinerung großen berechneten Fehlers nicht zu denken (siehe Tabelle 15). Zusätzlich würde die Anzahl der Verfeinerungsparameter in die Größenordnung der Anzahl der verwendeten Reflexe kommen.

Zum Beispiel beträgt bei einer Verfeinerung des Tempera-turfaktors von Kupfer und der der ersten fünf Aluminiuma-tome, sowie der Lageparameter dieser Atome die Anzahl der Parameter 11. Dazu kommen noch zwei für den Skalenfaktor und die Gewichtung der einzelnen Reflexe. Diesen 13 Parametern stehen 36 Reflexe für die Wellenlängen $\lambda=0.70926 \text{ \AA}$, $\lambda=1.2764 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.39217 \text{ \AA}$ entgegen. Für $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ wären es sogar nur 19 Reflexe.

Zusammenfassend kann man sagen, daß wegen der viel zu großen Temperaturfaktoren und damit verbunden den zu großen R-Faktoren die gemittelte Struktur der Guinier-Preston-Zonen zu schlecht bestimmt ist. Einerseits ist das Geroldmodell (10) andeutungsweise zu verifizieren, andererseits kann über anomale Einflüsse in den mit verschiedenen Wellenlängen gemessenen Datensätzen keine Aussage gemacht werden. Das Geroldmodell ist wohl doch nur eine etwas grobe Näherung für die Beschreibung der Guinier-Preston-I-Zonen.

7.6 Bestimmung von F_{Al} und F_{Cu} mittels der Differenzenmethode

Es soll nun eine Methode ausgearbeitet werden, die es gestattet aus der Differenz der Intensitäten von zwei verschiedenen Messungen die Strukturfaktoren der beiden am Kristallaufbau beteiligten Atomsorten zu erhalten. Es ist hierbei besonders hervorzuheben, daß es sich um ein modellfreies Verfahren handelt. Es wird mittels einer Referenzwellenlänge unter Ausnutzung des anomalen Streubeitrages der zwei verschiedenen Wellenlängen der Kupferstrukturfaktor absolut bestimmbar. Der Strukturfaktor für den Aluminiumbeitrag wird aus der Differenz der Gesamtstreuung und der Kupferstreuung gebildet. Dazu werden in einem ersten Schritt Näherungslösungen für F_{Al} und F_{Cu} errechnet. Nach dem Erstellen der exakten Gleichungen werden dann in einem Probiervverfahren verbesserte Werte für F_{Al} und F_{Cu} durch Einsetzen der Näherungslösungen und Variation dieser Werte ermittelt. Um eine Aussage über die Zonen gewinnen zu können, wird anschließend mit den Bestwerten von F_{Cu} und F_{Al} eine Fouriertransformation gerechnet, um die Elektronendichteverteilung für die Kupferatome in der Elementarzelle zu erhalten.

7.6.1 Näherungslösung

$$I_1 = |F_{Al} \cdot f^\circ_{Al} + F_{Cu} \cdot f^\circ_{Cu} + iF_{Cu} f''_{Cu}|^2 \quad \text{Gl. (7.10)}$$

mit

$$\begin{aligned} f_{Cu} &= f^\circ_{Cu} + f'_{Cu} \\ f_{Al} &= f^\circ_{Al} + f'_{Al} \end{aligned} \quad \text{Gl. (7.11)}$$

Da aber die Korrekturfaktoren für Aluminium klein sind, wird näherungsweise nur der Atomformfaktor

$$f^\circ_{Al} \quad \text{eingesetzt.}$$

Die Messung, bei der f'' den kleinen Wert hat, das heißt die Wellenlänge etwas größer ist als die bei der Absorptionskante des anomalen Streuers, dient als Referenzwellenlänge.

Diese Referenzwellenlänge hat im folgenden den Subindex 1 und wird auch mit I_1 bezeichnet. Für die zweite Wellenlänge ist 2 die entsprechende Indexzahl.

Im folgenden wird öfter mit der Differenz der Dispersionskorrekturfaktoren f' gearbeitet, dabei gilt:

$$df' = f'_{Cu_2} - f'_{Cu_1} \quad \text{Gl. (7.12)}$$

als Zahlenwert:

$$df' = -1.713 - (-4.467) = 2.754 \quad \text{Gl. (7.13)}$$

Die Intensität für I_2 berechnet sich folgendermaßen:

$$| F_{Al} f^o_{Al} + F_{Cu} f^o_{Cu_2} + df' F_{Cu} + i f''_{Cu_2} F_{Cu} |^2 = I_2 \quad \text{Gl. (7.14)}$$

Nun wird Näherungsweise I_1 berechnet:

$$| F_{Al} f^o_{Al} + F_{Cu} f^o_{Cu_1} |^2 + \{ f''_{Cu_1} \}^2 | F_{Cu} |^2 = I_1 \quad \text{Gl. (7.15)}$$

und für I_2 gilt:

$$| F_{Al} f^o_{Al} + F_{Cu} f^o_{Cu_2} + df' F_{Cu} |^2 + \{ f''_{Cu_2} \}^2 | F_{Cu} |^2 = I_2 \quad \text{Gl. (7.16)}$$

Gleichung (7.16) aufgelöst.

$$|F_{Al}f^{\circ}Al + F_{Cu}f^{\circ}Cu_2|^2 + 2df'F_{Cu} |F_{Al}f^{\circ}Al + F_{Cu}f^{\circ}Cu_2| + |df'F_{Cu}|^2 + \{f''_{Cu_2}\}^2 |F_{Cu}|^2 = I_2 \quad \text{Gl. (7.17)}$$

und für I_1 gilt dann aus Gleichung (7.15)

$$|F_{Al}f^{\circ}Al + F_{Cu}f^{\circ}Cu_1|^2 = I_1 \quad \text{Gl. (7.18)}$$

7.6.2 Bildung der Differenz für die zwei Wellenlängen

$$I_2 - I_1$$

$$\pm \sqrt{I_1} \cdot df'F_{Cu} + |F_{Cu}|^2 [\{df'\}^2 + \{f''_{Cu_1}\}^2] = I_2 - I_1 \quad \text{Gl. (7.19)}$$

umgeformt gilt:

$$|F_{Cu}|^2 \pm \frac{2df'F_{Cu}\sqrt{I_1}}{[(df)^2 + (f''_{Cu_1})^2]} - \frac{I_2 - I_1}{[(df)^2 + (f''_{Cu_1})^2]} = 0 \quad \text{Gl. (7.20)}$$

aufgelöst nach F_{Cu} :

$$F_{Cu} = \mp \frac{df' \sqrt{I_1}}{[(df)^2 + (f''_{Cu})^2]} \quad \text{Gl. (7.21)}$$

$$\pm \sqrt{\frac{\{df'\}^2 I_1}{[(df)^2 + (f''_{Cu})^2]} + \frac{I_2 - I_1}{[(df)^2 + (f''_{Cu})^2]}}$$

Nach diesem Ausdruck wird nun die Näherungslösung für F_{Cu} berechnet.

Den Aluminiumstrukturfaktor erhält man aus der Differenz des Gesamtstrukturfaktors und des Kupferstrukturfaktors nach:

$$F_{Al} f^{\circ}_{Al} = \pm \sqrt{I_1} - F_{Cu} f^{\circ}_{Cu} \quad \text{Gl. (7.22)}$$

7.6.3 Differenzenverfahren mit exakter Gleichung

Hier ist die Vernachlässigung der Korrekturfaktoren für Aluminium nicht mehr zulässig. Das heißt es sind statt f_{Cu} und f_{Al} die Gleichungen (7.11) in Gleichung (7.10) einzusetzen.

Dann gilt:

$$\begin{aligned} & | F_{Al} f^{\circ} Al_1 + F_{Al} f' Al_1 + i f'' Al_1 F_{Al} \\ & + F_{Cu} f^{\circ} Cu_1 + F_{Cu} f' Cu_1 + i f'' Cu_1 F_{Cu} | = \sqrt{I_1} \quad \text{Gl. (7.23)} \end{aligned}$$

Für die zweite Wellenlänge ist lediglich der Subindex 1 in 2 zu ändern.

Die Gleichung (7.23) zusammengefaßt nach Real- und Imaginärteil gibt:

$$\begin{aligned} & | F_{Al} f^{\circ} Al_1 + F_{Cu} f^{\circ} Cu_1 + F_{Al} f' Al_1 + F_{Cu} f' Cu_1 \\ & + i [F_{Al} f'' Al_1 + F_{Cu} f'' Cu_1] | = \sqrt{I_1} \quad \text{Gl. (7.24)} \end{aligned}$$

Mit diesem Ansatz kann nun das Iterationsverfahren, besser das Probiervverfahren, angesetzt werden.

Es wird zusammengefaßt:

$$\begin{aligned} & F_{Al} \{ f^{\circ} Al_1 + f' Al_1 \} + F_{Cu} \{ f^{\circ} Cu_1 + f' Cu_1 \} \\ & + i \{ F_{Al} f'' Al_1 + F_{Cu} f'' Cu_1 \} = \sqrt{I_1} \quad \text{Gl. (7.25)} \end{aligned}$$

Die Variation setzt an F_{Al} und F_{Cu} an. Es wird zuerst gebildet:

$$F_{Alneu} = F_{Alalt} + \Delta F'_{Al} \quad \text{Gl. (7.26)}$$

Danach wird mit der quadrierten Gleichung (7.25) die Intensität neu berechnet und mit der gemessenen verglichen. Trat eine Verbesserung des R-Faktors in Gleichung (7.28) ein wurde erneut Gleichung (7.26) angewandt, bis keine Verbesserung mehr eintrat. Danach wurde dann mit F_{Cu} gearbeitet.

$$F_{Cuneu} = F_{Cualt} + \Delta F'_{Cu} \quad \text{Gl. (7.27)}$$

Das im vorigen Abschnitt vorgestellte Differenzenverfahren beruht auf der Annahme, daß sich die Intensitäten der diffusen Streuung im selben Bereich des reziproken Gitters nur wie die Dispersionskorrekturwerte f' und f'' für zwei verschiedene Wellenlängen ändern. Dabei wird für die Näherungslösung der Wert f'' in Gleichung (7.15) für Kupfer vernachlässigt und der bei der zweiten Wellenlänge sehr große Wert f'' für Kupfer (siehe Tabelle 11) in Gleichung (7.16) eingesetzt. Die Referenzwellenlänge bei dieser Methode ist diejenige, die einen kleinen f'' -Wert hat. Dieser ist in der Absorptionskante oder bei geringfügig größeren Wellenlängen am kleinsten.

Die Auflösungsbedingungen des Diffraktometers in München (siehe Anhang B) sind deutlich schlechter als die des Gerätes vom HASYLAB. Die Messung vom Synchrotron wurde daher als Referenz gewählt. Zusätzlich spricht für diese Wahl, daß die Zählstatistik, aufgrund der sehr viel größeren Primärstrahlenergie, zugunsten der Hamburger Meßreihe ausfällt.

Mit den Gleichungen (7.10) bis (7.22) wird das Verfahren zur Gewinnung der Näherungslösungen für die Strukturfaktoren von Kupfer und Aluminium vorgestellt. Dabei wird bis einschließlich Gleichung (7.21) die Näherungslösung für den Kupferstrukturfaktor ermittelt. Anschließend wird in Gleichung (7.22) durch Einsetzen der Ergebnisse von Gleichung (7.21) der Aluminiumstrukturfaktor in der Näherung bestimmt.

Aus den Gleichungen (7.23) bis (7.25) wird das Verfahren zur exakten Berechnung der Strukturfaktoren ersichtlich. Hierzu werden die Näherungslösungen aus den Gleichungen (7.21) und (7.22) benötigt. Diese Ergebnisse werden zunächst in die exakt entwickelte Gleichung (7.25) für die Intensität eingesetzt.

Nach einer ersten Berechnung der Intensitäten mit Gleichung (7.25) werden diese Daten mit den ursprünglich gemessenen Intensitäten verglichen und ein R-Faktor berechnet. Dieser wird nach Gleichung (7.28) (36) ermittelt:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|} \quad \text{Gl. (7.28)}$$

Dieser erste R-Wert gibt die Güte an, mit der die Intensitäten aus dem Näherungsverfahren zurückberechnet werden können. Die Gleichungen (7.21) und (7.22) lassen erkennen, daß für einen Betrag zur Berechnung von F_{Cu} vier Vorzeichenkombinationen und für F_{Al} noch zwei weitere Vorzeichenmöglichkeiten auftreten. Dadurch entstehen zwölf Möglichkeiten die beiden Strukturfaktoren zu berechnen, von denen aber verständlicherweise etliche von vornherein ausscheiden. Die nicht brauchbaren Kombinationen wurden in einem ersten Arbeitsgang unter Anwendung von Gleichung (7.25) ermittelt. Dabei streute der R-Faktor aus Gleichung (7.28) zwischen 494.6 und 0.056 je nachdem, welche Vorzeichenkombination eingesetzt wurde.

Schließlich ergaben vier Kombinationen einen vernünftigen R-Faktor, wobei zwei der vier Verknüpfungsmöglichkeiten nur das "Spiegelbild" der anderen beiden darstellen. Als bestes Ergebnis ist die Kombination in Gleichung (7.21) für F_{Cu} mit + für den ersten Gleichungsteil und - für den zweiten und aus Gleichung (7.22) für F_{Al} mit $+\sqrt{}$ und dem vorigen F_{Cu} -Wert entstanden. Ein ähnliches, aber nicht so gutes Ergebnis zeigt sich bei der vertauschten Verknüpfung der Vorzeichen für F_{Cu} in Gleichung (7.21).

Ausgehend von diesen Strukturfaktoren wurde im nächsten Schritt das Probiervverfahren angewandt (Gleichungen (7.26) und (7.27)). Dabei stellte sich heraus, daß eine Verbesserung des R-Faktors meistens durch die Veränderung der F_{Al} -Faktoren erzielt wurde. Nachdem damit keine Verbesserung des R-Wertes mehr erzielt werden konnte, wurden die F_{Cu} -Faktoren variiert, wobei in den allermeisten Fällen keine oder nur noch eine geringfügige Verbesserung eintrat.

In der Tabelle 16 sind links die Startwerte und rechts die Endwerte der R-Faktoren für die Differenzenmethode aufgelistet. Nachdem das Verfahren für die Meßdaten vom DESY so gute Ergebnisse brachte, wurde versucht die Chrommessung von München, die von den hier gemessenen Daten die beste Auflösung hat, mit demselben Verfahren zu bearbeiten. Dazu wurde aus den Messungen mit $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ vom DESY und $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ von München bei $\lambda=1.97$ der Skalierungsfaktor für die Chrommessung bestimmt. Nach Anwendung der Differenzenmethode ergaben sich die in Tabelle 16, unterer Teil, stehenden Ergebnisse.

Wellenlänge ($\text{\AA}$)	Startwert	Endwert
1.276	0.0557	0.0542
1.392	0.2657	0.1417
2.289	0.1583	0.0439

Tabelle 16: Start- und Endwerte des R-Faktors
(Probiervverfahren)

In den Abbildungen 37 bis 39 ist das Verfeinerungsergebnis aus dem Differenzenbildungsverfahren dargestellt. Da der Kupferstrukturfaktor als positiv vorausgesetzt ist, befinden sich dessen Kurven in den Abbildungen oben. Die realen Strukturfaktoren werden durch Multiplizieren mit dem Atomformfaktor gebildet. Für Kupfer beträgt er 21.3 und für Aluminium 8.52 im Bereich des (002)-Reflexes. Dadurch wird deren Verhältnis zugunsten von Kupfer um den Faktor 2.5 angehoben. Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, sinkt der

Kupferstrukturfaktor in der Nähe der Braggreflexe ab. Erwartet wird, daß er horizontal durch läuft. Der Grund für das Absinken liegt vermutlich in der zu großen diffusen Streuung in diesem Bereich (siehe Abbildung 22), die wahrscheinlich von thermisch diffuser Streuung herrührt (vergleiche Abschnitt 4.2.2).

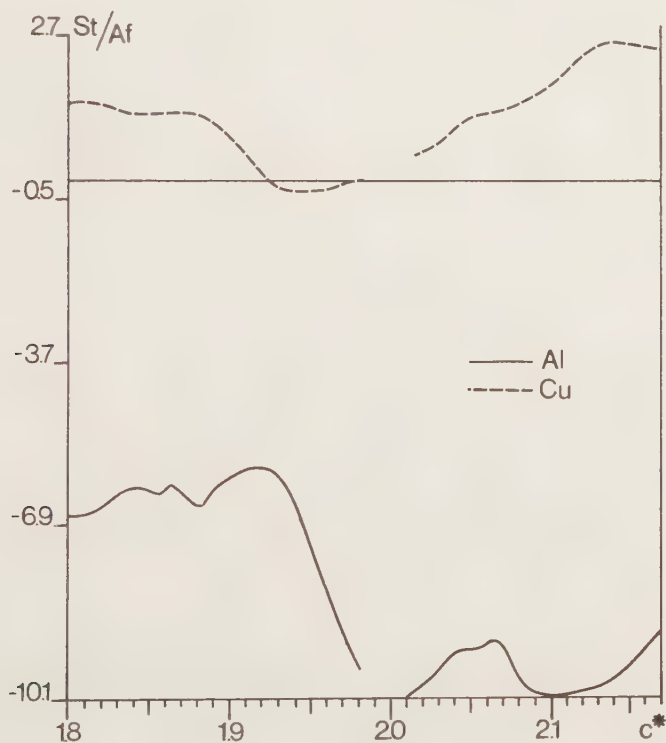


Abbildung 37: Verfeinerte Strukturfaktoren für Kupfer und Aluminium aus dem Differenzenverfahren. $\lambda = 1.276 \text{ \AA}$

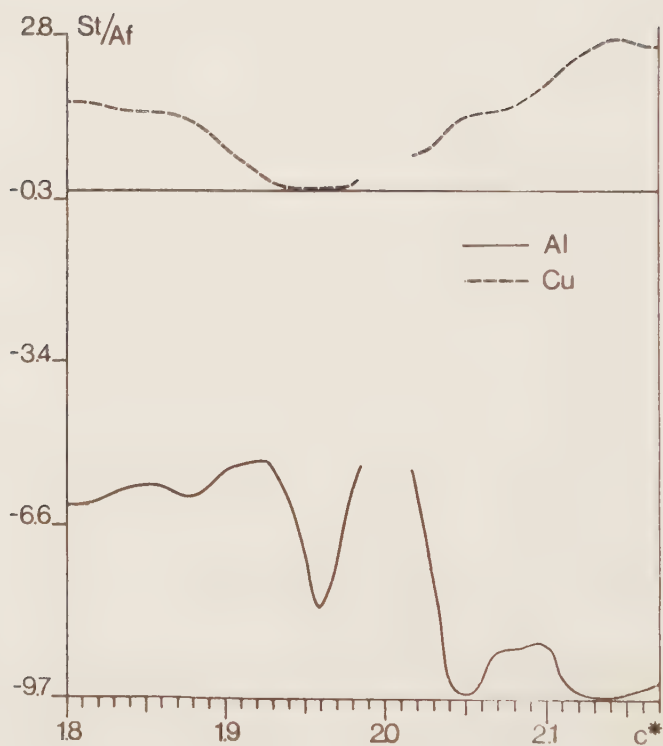


Abbildung 38: Verfeinerte Struktur Faktoren für Kupfer und Aluminium aus dem Differenzenverfahren. $\lambda = 1.392 \text{ \AA}$

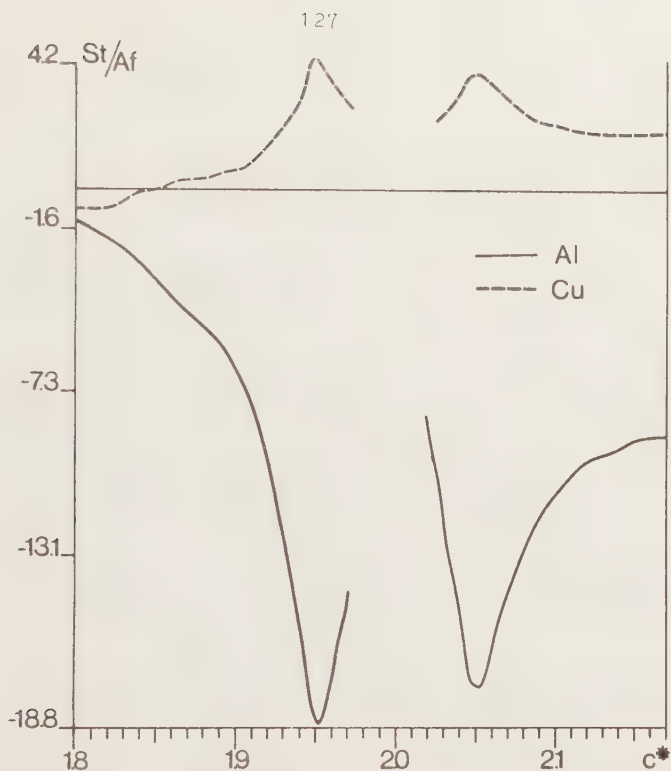


Abbildung 39: Verfeinerte Strukturfaktoren für Kupfer und Aluminium aus dem Differenzenverfahren. $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$

Eine Fehlerquelle dafür, daß die theoretisch erarbeiteten Ergebnisse nicht vollständig mit den experimentellen übereinstimmen, könnte in den noch ungenügend bekannten Größen f' und f'' liegen. Deren Differenz beträgt für die zwei verwendeten Wellenlängen 2.754, was einem doch relativ kleinen Wert entspricht. Dies sind zirka 10% des Atomformfaktors von Kupfer.

Zusammenfassung

Ein Einkristall der Zusammensetzung Aluminium 4 Gew% Kupfer, der die Guinier-Preston-I-Zonen zeigt, wurde an zwei verschiedenen Meßeinrichtungen mittels der anomalen Röntgenstreuung untersucht. Die Auswahl der Wellenlängen wurde so getroffen, daß die Kupferatome für zwei Wellenlängen, die kürzer als $\lambda=1.38043 \text{ \AA}$ sind, zur Fluoreszenz der Kupfer k_{α} -Linie angeregt wurden. Für die drei Wellenlängen größer als $\lambda=1.38043 \text{ \AA}$ trat keine Anregung der Kupfer K_{α} -Strahlung ein. Am Institut für Kristallographie in München wurde mit den fünf Wellenlängen die diffuse und die Braggstreuung bei den (002)- und (004)-Reflexen gemessen. Am HASYLAB in Hamburg konnte nur die diffuse Streuung bei (002) mit zwei Wellenlängen gemessen werden.

Es wurde gezeigt, daß die diffuse Streuung von etlichen Faktoren beeinflusst wird. Den Hauptanteil an der diffusen Streuung hat das Verzerrungsfeld, das von der Verschiebung der Atomschichten in einer Guinier-Preston-Zone erzeugt wird. Weitere Beiträge zur diffusen Streuung liefert die Verteilung der Zonen im Kristall. Bezogen auf das von Gerold (10) vorgeschlagene Modell wurde die relative Phasenbeziehung der beiden Teilstrukturfaktoren gezeigt. Der Einfluß der anomalen Röntgenstreuung auf die diffuse Streuung wurde abgeleitet und nachgewiesen.

Anhand von Weißenbergaufnahmen der verschiedenen Schichten wurden die, für den hier untersuchten Kristall spezifischen Größen erarbeitet. Es handelt sich dabei in erster Linie um die Verteilung der Kupferatome in einer Zone und deren Einfluß auf das Geroldmodell. Zusätzlich wurde für dieses Modell ein Temperaturfaktor eingeführt. Weiter wurde die tatsächliche Verteilung der Zonen im Kristall erarbeitet.

Mittels der Zählrohrmessungen wurde versucht den zu erwartenden Einfluß der anomalen Streuung auf die diffuse Streuung zu zeigen. Dies ist wegen der großen Fehler in der Zählerstatistik nur grob qualitativ gelungen. Dazu wurde eine Vorwärtstrategie zur Anpassung von gerechneten und gemessenen Spektren verwendet. Das zweite Verfahren war eine Strukturverfeinerung für die Zonen mit dem Programm SHELX-76 (47).

Im letzten Teil der Arbeit wurde dann ein modellfreies Verfahren zur Ermittlung der absoluten Strukturfaktoren vorgestellt. Es basiert auf der Annahme, daß sich die gemessenen Intensitäten für zwei verschiedene Wellenlängen, mit und ohne anomale Streuung, im selben Bereich des reziproken Raumes so verhalten, wie die Dispersionskorrekturfaktoren f' und f'' der einzelnen Wellenlängen. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Verfahren prinzipiell funktioniert.

Die Guinier-Preston-I-Zonen dieses Kristalls bestehen im wesentlichen aus einer eindimensionalen Kupferschicht mit angrenzendem Verzerrungsfeld. Es sind maximal 30% der Kupferatome in ein bis zwei Nachbarschichten verteilt. Die Größe des Verzerrungsfeldes wurde nicht bestimmt. Das von Gerold (10) vorgeschlagene Modell der G.P-I-Zonen dürfte stimmen, wenn auch nicht im Detail. Ein Widerspruch zu diesem Modell konnte nicht gefunden werden.

Anhang A1. Geroldmodell

Es werden die Gleichungen zur theoretischen Berechnung der Strukturfaktoren beziehungsweise der Intensitäten nach dem Ansatz von Gerold entwickelt.

$$A(hkl) = \sum_M f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} - \sum_{M'} f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} + \sum_{M'} f'_i e^{2\pi i(hx_i' + ky_i' + lz_i')} \quad \text{Gl. (1)}$$

f_i, f'_i = Atomformfaktoren des i -ten Atoms im ungestörten Gitter bzw. im gestörten Gitter

x_i, y_i, z_i = Atomkoordinaten des i -ten Atoms im ungestörten Gitter

x_i', y_i', z_i' = Atomkoordinaten des i -ten Atoms im gestörten Gitter

M = Gesamtzahl der Atome im Kristall

M' = Anzahl der Atome im gestörten Gitter

Der erste Teil von Gleichung (1) gibt den überwiegenden Anteil der scharfen Braggreflexe wieder. Da im Kristallgitter aber die Aluminiumatome teilweise ersetzt und verschoben sind, ist die Anzahl der ursprünglichen Atome um diese Summe zu vermindern (Teil 2 der Gleichung (1)). Im dritten Teil wird dann die diffuse Streuung selbst berechnet.

Der Anteil der Braggstreuung wird nicht weiter verfolgt.

Umformulierung von Teil 2 und Teil 3.

$$\phi_s = \sum_{x_i} \sum_{y_i} e^{2\pi i(hx_i + ky_i)} \cdot \sum_{z_i} (f'_i e^{2\pi i l z_i'} - f_i e^{2\pi i l z_i})$$

Gl.(2)

2. Einsetzen der Atomlagen

Die Streuamplituden werden nun durch Einsetzen der Atomlagen in die zwei Teile der Gleichung (2) gewonnen.

Da keine Verschiebungen der Atomlagen in x- und y-Richtung aufgrund des periodischen Verhalten im reziproken Raum erfolgen, sondern nur in z, werden die Summen über x und y getrennt gebildet. Die Summe in z-Richtung mit den normalen und gestörten Lagen wird gesondert betrachtet.

zu Teil 1 Gleichung (2)

in $z=0$ liege eine Schicht von N-Atomen mit f_{Cu}

Lage der Basisatome: (000) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$

$$\Phi_{Cu} = N/2 \left(1 + e^{\pi i(h+k)} \right) \cdot (f_{Cu} - f_M) \quad \text{Gl. (3)}$$

f_M = Streuamplitude des Mischkristalls hier wegen der sehr viel größeren Anzahl von Aluminiumatomen = f_{Al} .

zu Teil 2 Gleichung (2)

Atomlage der 1. ungestörten Schicht:

$$(0 \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2} 0 \pm \frac{1}{2})$$

Atomlage der 1. gestörten Schicht:

$$(0 \frac{1}{2} \pm \alpha_{1/2}) \quad (\frac{1}{2} 0 \pm \alpha_{1/2})$$

dabei ist $\alpha_1 < 1$.

Die totale Streuamplitude für die diffuse Streuung mit eingesetzten relativen Atomkoordinaten lautet:

$$\Phi_{\text{verz}} = N/2 f_{Al} \sum_{\alpha_i} [(\cos \pi h + \cos \pi k) \cdot (\cos \pi \alpha_1 l - \cos \pi l)] \quad \text{Gl. (4)}$$

Bei dieser Berechnung läuft die Summe der α_i von eins bis n , wobei n die Anzahl der Parameter der verschiedenen Geroldmodelle und α_i die Verschiebungsbeträge der einzelnen Schichten sind.

Modell 4			Modell 5		Modell 6	
Nr.	d_i	α_i	d_i	α_i	d_i	α_i
1	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900
2	1.007	1.907	1.0182	1.9182	0.0125	1.9125
3	1.007	2.914	1.0164	2.9346	1.0177	2.9242
4	1.007	3.921	1.0145	3.9491	1.0108	3.9350
5	1.007	4.928	1.0127	4.9618	1.0100	4.9459
6	1.007	5.935	1.0109	5.9727	1.0092	5.9542
7	1.007	6.942	1.0091	6.9818	1.0083	6.9625
8	1.007	7.949	1.0073	7.9891	1.0075	7.9700
9	1.007	8.956	1.0055	8.9946	1.0067	8.9767
10	1.007	9.963	1.0036	9.9982	1.0058	9.9825
11	1.007	10.970	1.0018	11.0000	1.0050	10.9875
12	1.007	11.977			1.0042	11.9917
13	1.007	12.984			1.0033	12.9950
14	1.007	13.991			1.0025	13.9975
15	1.007	14.998			1.0017	14.9992
16	1.007	16.000			1.0008	16.0000

Tabelle 1: Modelle 4, 5 und 6 nach Gerold

d_i = Netzebenenabstand

Der mit Gleichung (4) berechnete Verlauf des Gesamtstrukturfaktors für die unterschiedlichen Modellvarianten in der Umgebung des (002)-Reflexes

Anhang B

1. Auflösungsbetrachtungen AWD

(AWD: Automatisches Weissenberg Diffraktometer)

Das Auflösungsvolumen ist der Bereich des reziproken Gitters, der bei einer beliebigen Einstellung der Diffraktometerwinkel vom Detektor erfaßt wird. Da die üblichen Detektoren flächig sind, wird aus dem Auflösungsvolumen eine Fläche. Die Dimensionen der Auflösungsfläche werden von den Divergenzen des Diffraktometers bestimmt. Die äußere Form ist im allgemeinen ein Parallelogramm, das bei bestimmten Winkeln zum Rechteck oder Quadrat entartet.

Quelle

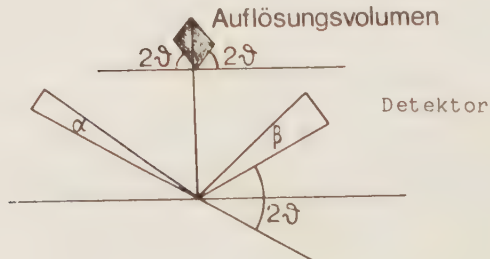


Abbildung 1: Divergenzen des AWD

Die Fläche des in der Abbildung 1 dunkel hervorgehobenen Auflösungsparallelogramms errechnet sich aus:

$$F = K_0 \cdot \alpha \cdot K' \cdot \beta \cdot \sin 2\theta \quad \text{Gl. (1)}$$

$$K_0 = K' = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Gl. (2)}$$

$\alpha \hat{=}$ Eingangsdivergenz

$\beta \hat{=}$ Ausgangsdivergenz

$2\theta \hat{=}$ Beugungswinkel

Gleichung (2) gibt den Zusammenhang des Auflösungsvolumens mit der Wellenlänge wieder.

Mit der auf diese Weise bestimmten Auflösung wird die gestreute Intensität folgendermaßen berechnet:

$$I_s = \frac{1}{F} \int I_r \, df \quad \text{Gl. (3)}$$

I_r = Streuintensität im reziproken Gitter

Für den Braggfall ergibt sich dann:

$$I_s = \frac{1}{K^3 \alpha \beta \gamma \sin 2\theta} |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gl. (4)}$$

γ = Divergenz $\perp \alpha, \beta$

Diese Gleichung kam nicht zur Anwendung, da andere Methoden zur Bestimmung der Intergralintensität benutzt wurden.

2. Definition Senkrechtmessung

Bis auf die Parallelmessungen wurden alle Meßreihen senkrecht zum diffusen Streifen (Abbildung 18) ausgeführt. Auf dieselbe Weise wurde am HASYLAB gemessen.

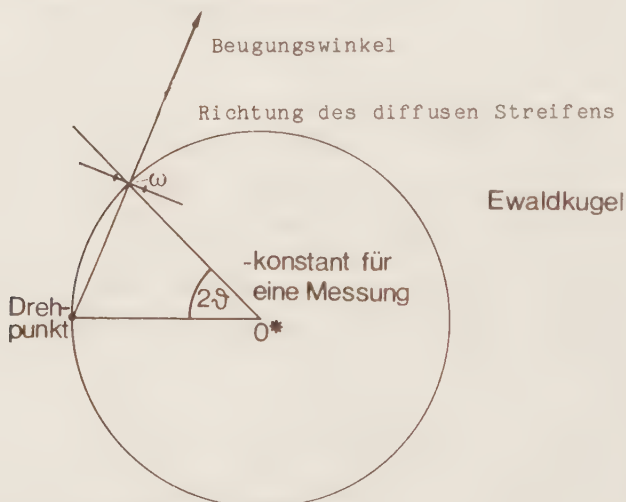


Abbildung 2: Ewaldkonstruktion

Die Abbildung 2 veranschaulicht wie eine solche Messung am Diffraktometer ausgeführt wird. Das Verfahren beruht darauf, daß bei kleinen Beugungswinkeln 2θ der diffuse Streifen bei einer Kristalldrehung ω nahezu senkrecht durch die Ewaldkugel tritt. Der Drehwinkel für ω beträgt in der Umgebung des (002)-Reflex $\approx 6^\circ$ und nimmt für kleinere 2θ zu

und für größere 2θ ab. Das maximal am Diffraktometer einstellbare 2θ beträgt 120° . Dem entspricht für den hier verwendeten Kristall bei einem λ von $2.28962 \text{ \AA}$ ein φ von 3.0 . Für eine Meßreihe von 31 Punkten ändert sich 2θ nur sehr geringfügig.

3. Berechnung des Auflösungsvolumens

Wie oben schon erwähnt wird die Fläche des Auflösungsparallelogramms von den Divergenzen bestimmt. Diese lassen sich einfach aus den Größen der Blenden, des Fokus, des Kristalls und den Abständen der verschiedenen Komponenten berechnen (siehe Gleichung (1)).

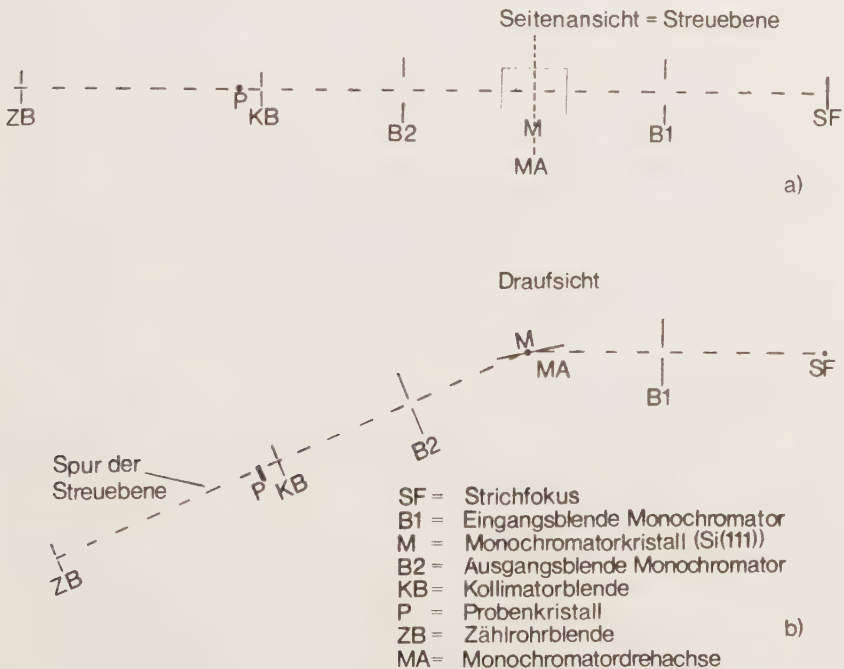


Abbildung 3: Strahlengang der Meßapparatur (München)

In der Abbildung 3 sind die Strahlwege vom Strichfokus SF der Drehanode bis zur Zählrohreingangsblende dargestellt. Die Blendenöffnungen betrugen 3 mm in der Horizontalen und 8 mm in der Vertikalen. Die Monochromatorachse halbiert den Strahlweg vom Röhrenfokus zum Kristall. Die gesamte Länge SF-P beträgt 544 mm. Der Abstand Zählrohrblende-Probe betrug 230 mm.

Die Kantenlänge des Auflösungsparallelogramms berechnet sich aus:

$$\alpha = \frac{SF + P}{A_1} = \frac{10 \text{ [mm]} + 0.8 \text{ [mm]}}{544 \text{ [mm]}} = 0.01985 = 1.14^\circ$$

Gl.(5)

SF $\hat{=}$ Höhe des Strichfokus

P $\hat{=}$ Kristallgröße

A₁ $\hat{=}$ Abstand SF-P

(Bezeichnungen entsprechen denen von Abbildung 3)

$$\beta = \frac{ZB + P}{A_2} = 0.00782 = 0.448^\circ$$

Gl.(6)

ZB $\hat{=}$ Zählrohrblende

A₂ $\hat{=}$ Abstand ZB-P

Zusammen mit dem Streuwinkel 2θ für $\lambda=1.2764 \text{ \AA}$ und dem reziproken Gitterpunkt $H_{(002)}$ ergibt sich das in Abbildung 4b dargestellte Auflösungsparallelogramm (310-fache Vergrößerung). Teil a der Abbildung 4 zeigt den Ausschnitt des reziproken Gitters im Bereich des (002)-Reflexes ebenfalls in 310-facher Vergrößerung. Die Länge der vertikalen und horizontalen Linien geben die Breite der diffusen Streifen wieder, wie sie bei einer Messung gefunden wurden. Die zwei Kreise in der Mitte symbolisieren den Bereich des Braggreflexes, wobei der dunkel unterlegte Teil den engeren Bereich symbolisiert.

Mit dem in Abbildung 4b dargestellten Auflösungsvolumen wurde von links nach rechts in äquidistanten Schritten mit einer Schrittweite von 0.01 in $[h h]$ -Richtung gemessen. Die darauffolgende Meßreihe hat die Indizes $(h h +0.01\lambda)$.

Für die Messungen am HASYLAB gilt dasselbe Meßverfahren, nur sind dort, wegen der längeren Strahlwege und der Synchrotronstrahlung, die Divergenzen und somit auch das Auflösungsvolumen viel kleiner. Dadurch ist die Trennung von Braggreflex und diffuser Streuung relativ unproblematisch.

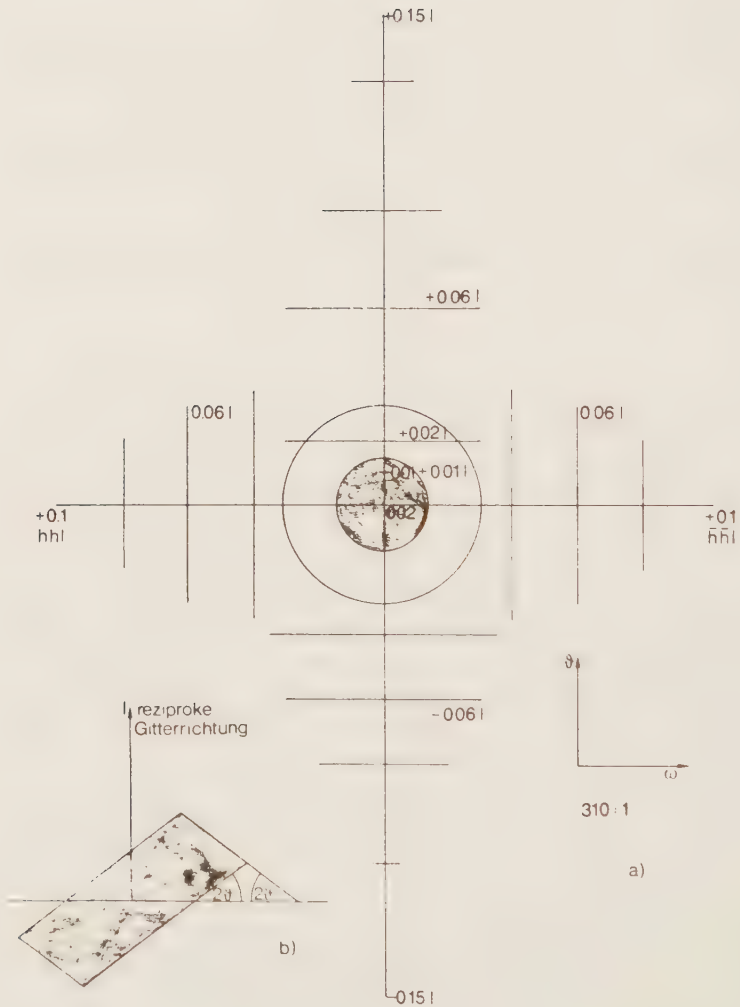


Abbildung 4: Schematisierte diffuse Streuung und Auflösungs-volumen

Anhang C

1. Absorptionskorrektur

Die Gleichung zur Berechnung der Absorptionskorrektur lautet:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_{lin} \cdot t} \qquad \text{Gl. (1)}$$

Zur Berechnung von I muß der Weg t des Röntgenstrahls durch den Kristall bekannt sein.

2. Bestimmung von t

Da die Orientierung des Kristalls in Richtung $[-1 \ 1 \ 0]$ erfolgt ist, ergibt eine reine Drehung des Kristalls ohne gleichzeitige Nachführung des Zählrohrs eine Messung senkrecht über den diffusen Streifen eines $(00l)$ -Gitterstabs. Die Streuung erfolgt nur in der Äquatorialebene (siehe Abbildung 3 Anhang B), wodurch sich die übliche dreidimensionale Absorptionskorrektur auf zwei Dimensionen reduziert.

In Abbildung 1 wird die Stützpunkteverteilung für die Strahlwege des Röntgenstrahls durch den Kristall durch die Punkte symbolisiert.

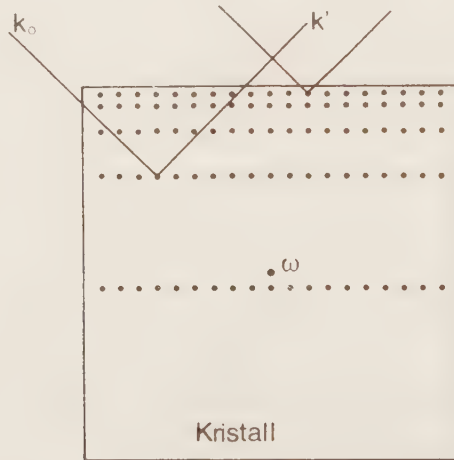


Abbildung 1: Stützpunktraster im Kristall zur Berechnung der Strahlwege

- ω $\hat{=}$ Drehachse für Kristalldrehung
- k_0 $\hat{=}$ einfallender Strahl
- k' $\hat{=}$ reflektierter Strahl

In horizontaler Richtung sind für die Rechnung 52 Stützpunkte äquidistant angeordnet worden. Für die vertikale Richtung des Kristalls wurden ebenfalls 52 Punkte gewählt, deren Abstände einer Exponentialfunktion entsprechend ansteigen. Als maximale Tiefe wurde die Eindringtiefe gewählt, nach der der einfallende Röntgenstrahl auf 50% geschwächt wurde.

Diese berechnet sich aus:

$$t = \frac{\ln 2}{\mu_{\text{lin}}} \quad (48) \quad \text{Gl. (2)}$$

Für die einzelnen Strahlwege wurde nun die Absorption berechnet und zum Gesamtwert aufsummiert.

Anhang DR-Faktoren

Der R-Faktor (Residual - Faktor) wird beim Vergleich experimenteller und theoretischer Spektren benutzt. Er gibt das Maß für die Diskrepanz zweier Kurven an. Im Programm zur Verfeinerung von Strukturen (SHELX-76 (47)) sind vier verschiedene R-Faktoren angegeben, die wie folgt definiert sind.

$$R = \frac{\sum | |F_{\text{Obs}}| - |F_{\text{cal}}| |}{\sum |F_{\text{Obs}}|} \quad \text{Gl. (1)}$$

$$|F_{\text{Obs}}| - |F_{\text{cal}}| = \Delta$$

$$RW = \frac{\Delta \cdot \sqrt{W}}{\sum |F_{\text{Obs}}| \cdot \sqrt{W}} \quad \text{Gl. (2)}$$

$\sqrt{W}$ ist ein Wichtungsfaktor zur individuellen Berücksichtigung von schwachen und starken Reflexen

$$RG = \frac{\sqrt{\sum (\Delta \cdot \Delta \cdot W)}}{\sum [W \cdot F_{\text{obs}} \cdot F_{\text{obs}}]} \quad \text{Gl. (3)}$$

$$RM = RG$$

berechnet für den Skalenfaktor, der RG minimiert.

RG ist der R-Faktor, der für statistische Tests herangezogen wird. So gibt der Hamilton Test (49), (50), (51) an, ob eine Verbesserung dieses R-Faktors, bei einer Verfeinerungsrechnung mit einer Variablen mehr, relevant ist.

Anhang E

Tabelle der Strukturaktoren aus dem Verfeinerungsprogramm SHELX-76 mit den hkl für die 50-fache Zelle. F_o , F_c sind mit einem Faktor 10 multipliziert.

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
0	0	23	65	192	0	0	57	47	39
0	0	24	66	192	0	0	58	45	39
0	0	25	66	180	0	0	59	45	43
0	0	26	66	176	0	0	60	44	53
0	0	27	65	164	0	0	61	42	56
0	0	28	65	155	0	0	62	42	60
0	0	29	64	149	0	0	63	40	51
0	0	30	63	150	0	0	64	40	39
0	0	31	63	154	0	0	65	39	21
0	0	32	62	159	0	0	66	38	10
0	0	33	61	160	0	0	67	37	3
0	0	34	60	157	0	0	68	35	10
0	0	35	59	148	0	0	69	34	18
0	0	36	58	136	0	0	70	33	32
0	0	37	57	124	0	0	71	32	36
0	0	38	57	117	0	0	72	30	34
0	0	39	56	114	0	0	73	30	19
0	0	40	56	116	0	0	74	28	1
0	0	41	55	122	0	0	75	26	-21
0	0	42	55	127	0	0	76	25	-30
0	0	43	55	125	0	0	77	23	-30
0	0	44	54	119	0	0	78	22	-14
0	0	45	54	106	0	0	79	20	4
0	0	46	54	94	0	0	80	19	25
0	0	47	54	82	0	0	81	18	28
0	0	48	53	78	0	0	82	16	18
0	0	49	53	77	0	0	83	15	-12
0	0	50	53	84	0	0	84	13	-45
0	0	51	52	88	0	0	85	13	-77
0	0	52	52	91	0	0	86	13	-85
0	0	53	52	86	0	0	87	14	-73
0	0	54	50	77	0	0	88	16	-33
0	0	55	49	61	0	0	89	20	12
0	0	56	46	49	0	0	90	26	54

h	k	ℓ	10F _O	10F _C	h	k	ℓ	10F _O	10F _C
0	0	91	32	61	0	0	129	60	-112
0	0	92	42	33	0	0	130	59	-97
0	0	93	57	-44	0	0	131	59	-83
0	0	94	78	-141	0	0	132	58	-56
0	0	95	113	-247	0	0	133	57	-47
0	0	96	165	-317	0	0	134	57	-40
0	0	97	1086	-338	0	0	135	57	-56
0	0	100	7466	8133	0	0	136	56	-69
0	0	103	1159	305	0	0	137	55	-93
0	0	104	1179	296	0	0	138	54	-97
0	0	105	345	215	0	0	139	52	-101
0	0	106	168	103	0	0	140	51	-81
0	0	107	138	-24	0	0	141	50	-69
0	0	108	120	117	0	0	142	49	-46
0	0	109	107	-173	0	0	143	48	-44
0	0	110	99	-169	0	0	144	47	-42
0	0	111	91	-135	0	0	145	47	-63
0	0	112	86	-73	0	0	146	46	-74
0	0	113	80	-26	0	0	147	46	-95
0	0	114	77	7	0	0	148	45	-92
0	0	115	74	0	0	0	149	45	-92
0	0	116	72	-24	0	0	150	44	-69
0	0	117	70	-70	0	0	151	44	-59
0	0	118	68	-102	0	0	152	43	-40
0	0	119	67	-127	0	0	153	43	-46
0	0	120	66	-119	0	0	154	42	-49
0	0	121	65	-1021	0	0	155	42	-74
0	0	122	65	-66	0	0	156	41	-84
0	0	123	64	-46	0	0	157	41	-101
0	0	124	63	-29	0	0	158	40	-91
0	0	125	63	-41	0	0	159	39	-85
0	0	126	62	-56	0	0	160	39	-58
0	0	127	61	-87	0	0	161	38	-48
0	0	128	61	-100	0	0	162	38	-33

h	k	l	$10F_O$	$10F_C$	h	k	l	$10F_O$	$10F_C$
0	0	163	37	-45	0	0	197	184	-403
0	0	164	36	-53	0	0	198	314	-327
0	0	165	36	-80	0	0	200	6307	4809
0	0	166	34	-87	0	0	203	1249	431
0	0	167	34	-98	0	0	204	921	428
0	0	168	33	-81	0	0	205	473	324
0	0	169	31	-68	0	0	206	140	187
0	0	170	30	-38	0	0	207	102	200
0	0	171	29	-31	0	0	208	83	-100
0	0	172	28	-22	0	0	209	71	-184
0	0	173	26	-44	0	0	210	63	-186
0	0	174	26	-61	0	0	211	58	-156
0	0	175	25	-93	0	0	212	53	-79
0	0	176	23	-97	0	0	213	49	-24
0	0	177	22	-100	0	0	214	45	25
0	0	178	21	-69	0	0	215	43	20
0	0	179	20	-44	0	0	216	41	3
0	0	180	19	-7	0	0	217	39	-51
0	0	181	18	-2	0	0	218	38	-84
0	0	182	16	-5	0	0	219	37	-120
0	0	183	15	-47	0	0	220	36	-111
0	0	184	14	-83	0	0	221	35	-100
0	0	185	14	-129	0	0	222	35	-57
0	0	186	14	-134	0	0	223	34	-37
0	0	187	14	-123	0	0	224	34	-11
0	0	188	16	-64	0	0	225	33	-24
0	0	189	18	-7	0	0	226	33	-32
0	0	190	21	57	0	0	227	33	-67
0	0	191	26	68	0	0	228	33	-78
0	0	192	33	43	0	0	229	33	-97
0	0	193	41	-52	0	0	230	33	-80
0	0	194	56	-164	0	0	231	33	-71
0	0	195	81	-297	0	0	232	33	-39
0	0	196	124	-375	0	0	233	33	-33

h	k	ℓ	10F _O	10F _C	h	k	ℓ	10F _O	10F _C
0	0	234	33	-18	0	0	268	27	-53
0	0	235	53	-37	0	0	269	27	-47
0	0	236	53	-43	0	0	270	26	-18
0	0	237	32	-71	0	0	271	26	-15
0	0	238	32	-72	0	0	272	26	-3
0	0	239	32	-82	0	0	273	26	-25
0	0	240	31	-60	0	0	274	26	-34
0	0	241	30	-52	0	0	275	26	-65
0	0	242	30	-25	0	0	276	25	-65
0	0	243	30	-27	0	0	277	25	-72
0	0	244	30	-19	0	0	278	24	-43
0	0	245	29	-41	0	0	279	23	-27
0	0	246	29	-46	0	0	280	23	9
0	0	247	29	-70	0	0	281	11	10
0	0	248	29	-65	0	0	282	22	12
0	0	249	28	-70	0	0	283	21	-25
0	0	250	28	-46	0	0	284	21	-51
0	0	251	28	-40	0	0	285	20	-94
0	0	252	28	-18	0	0	286	20	-97
0	0	253	28	-27	0	0	287	19	-93
0	0	254	28	-24	0	0	288	18	-42
0	0	255	28	-50	0	0	289	18	1
0	0	256	28	-55	0	0	290	18	59
0	0	257	28	-75	0	0	291	18	68
0	0	258	28	-63	0	0	292	18	56
0	0	259	28	-63	0	0	293	19	-22
0	0	260	28	-36	0	0	294	24	-108
0	0	261	28	-31	0	0	295	34	-218
0	0	262	28	-13	0	0	296	54	-279
0	0	263	27	-26	0	0	297	94	-306
0	0	264	27	-27	0	0	298	145	-242
0	0	265	27	-54	0	0	302	579	341
0	0	266	27	-56	0	0	303	425	404
0	0	267	27	-71	0	0	304	345	412

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
0	0	305	138	327	0	0	327	16	-47
0	0	306	64	216	0	0	328	16	-47
0	0	307	46	69	0	0	329	16	-66
0	0	308	37	-39	0	0	330	16	-53
0	0	309	32	-125	0	0	331	16	-53
0	0	310	29	-138	0	0	332	13	-27
0	0	311	26	-127	0	0	333	16	-25
0	0	312	23	-67	0	0	334	16	-9
0	0	313	22	-25	0	0	335	16	-23
0	0	314	22	24	0	0	336	16	-23
0	0	315	20	24	0	0	337	16	-46
0	0	316	19	20	0	0	338	16	-44
0	0	317	19	-23	0	0	339	16	-56
0	0	318	18	-47	0	0	340	16	-39
0	0	319	18	-82	0	0	341	16	-38
0	0	320	17	-77	0	0	342	16	-15
0	0	321	17	-76	0	0	343	15	-18
0	0	322	17	-43	0	0	344	16	-8
0	0	323	17	-30	0	0	345	15	-25
0	0	324	16	-5	0	0	346	15	-25
0	0	325	16	-13	0	0	347	16	-46
0	0	326	16	-13	0	0	350	16	-28

Anhang FFouriertransformation

Da man aufgrund der oben beschriebenen Methode die Strukturfaktoren der einzelnen Streuer getrennt erhalten kann, ist es nun möglich mit diesen Daten die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle zu berechnen. Dazu benutzt man folgende Gleichung:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad \text{Gl. (1)}$$

In dem hier zugrundeliegenden eindimensionalen System vereinfacht sich die Gleichung (1) zu:

$$\rho(z) = \sum_l F_l \cdot e^{-2\pi i l z} \quad \text{Gl. (2)}$$

Eine Berechnung der Fouriersynthese für die normale Zellgröße von 4.0494 Å würde keinerlei Informationen über die G.P.-Zonen liefern, da eine solche Zone sehr viel größer ist als eine Elementarzelle. Es bietet sich an, aufgrund der

Abstände in λ von 0.01-er Schritten, die Elementarzelle für diese Berechnungen um den Faktor 50, wie bei der SHELX-76 Verfeinerung, zu vergrößern. Dabei entsteht wie im Abschnitt 7.5 beschrieben dieselbe Atomanordnung mit 100 Atomen in der Elementarzelle.

Berechnet man nun die Elektronendichte zusammen mit dem Braggreflex, so wird der Betrag, der aus der diffusen Streuung stammt, von diesem nahezu unterdrückt. Um aber doch noch aussagekräftige Daten zu erhalten, arbeitet man mit einer Differenzfourier, das bedeutet der Anteil der Braggstreuung wird weggelassen. Das Ergebnis liefert dann eine Kurve, die den Abweichungen der Elektronendichte von der gemittelten Struktur entspricht. Es ist aber wegen der sehr geringen Anzahl von Messpunkten in λ -Richtung mit erheblichen Einflüssen durch Abbruchseffekte zu rechnen. Die nachfolgend gemachten Aussagen können demzufolge nur grob qualitativ gültig sein.

In der Abbildung 1 ist eine solche Differenzfourier der Elektronendichte für F_{Cu} und F_{Al} gemeinsam dargestellt. Aus Platzgründen wurde auf die bezüglich 0.5 spiegelsymmetrische Hälfte verzichtet. Würde eine Guinier-Preston-I-Zone nur aus Aluminium gebildet, wäre eine mehr oder weniger horizontale Linie zu erkennen. Die Verzerrungen des Aluminiumgitters sind in der hier erreichbaren Auflösung der Zelle nicht sichtbar. Die Stützpunktzahl in der Zelle müßte dazu mindestens verzehnfacht werden, was die Auflösung der Messung

nicht zuläßt. Als Folge davon kann nur eine pauschale Beurteilung der Elektronendichte in der Elementarzelle erfolgen. Detailliertere Angaben würden eine verbesserte Messung erfordern.

Die Zentrosymmetrie der G.P.-I-Zonen wird vorausgesetzt. Dadurch kann für die endgültige Berechnung der Elektronendichte die Gleichung (2) nochmals vereinfacht werden:

$$\rho(z) = \sum_{\ell} F_{\ell} \cos 2\pi \ell z \quad \text{Gl. (3)}$$

Mit dieser Gleichung wurden die Elektronendichteverteilungen für die einzelnen, aus dem Differenzenverfahren ermittelten Strukturfaktoren, gerechnet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Eine Fourieranalyse bei dem kleinen Datensatz ist zwar fragwürdig, jedoch werden die gewonnenen Ergebnisse von ihr tendenziell unterstützt.

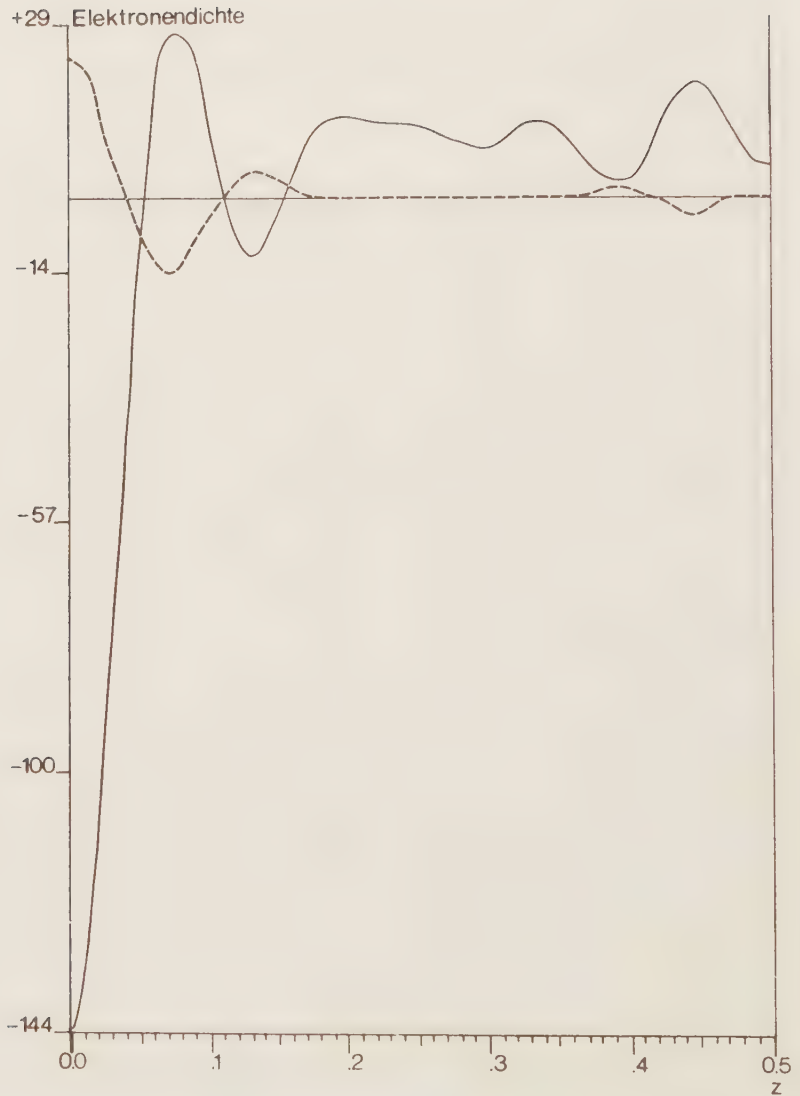


Abbildung 1: Elektronendichtekurven von F_{Al} , F_{Cu}

$\lambda = 1.276 \text{ \AA}$

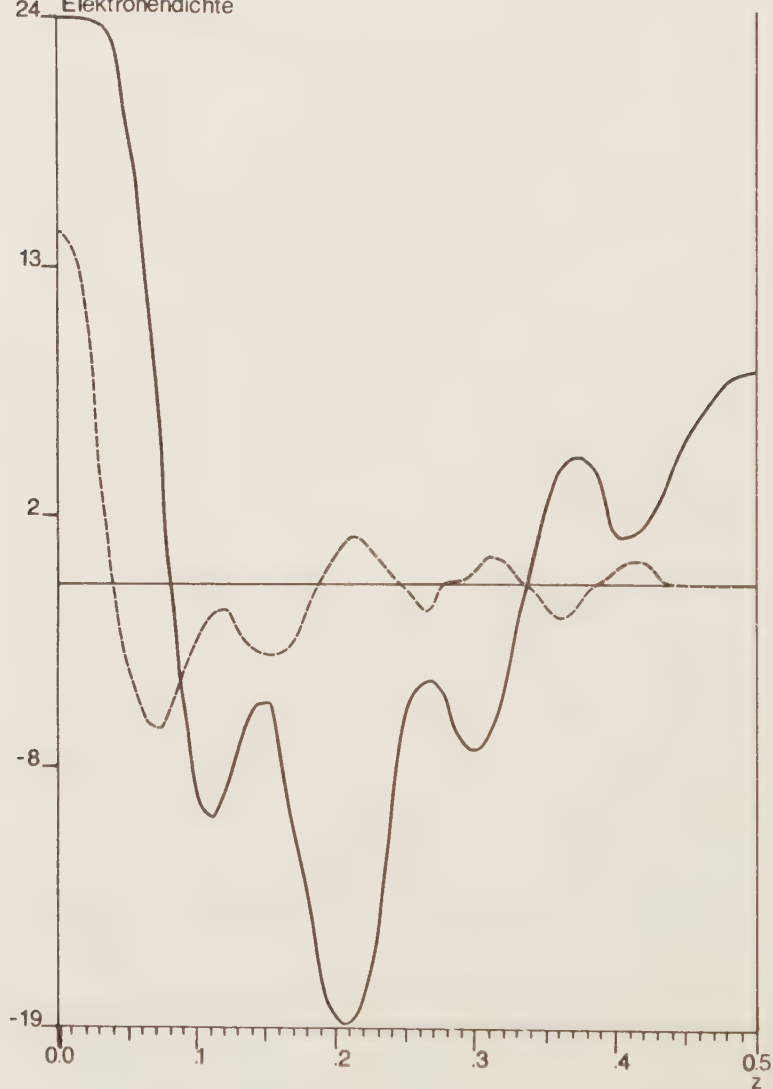
F_{Cu}

$F_{Al} \quad 0.5 \hat{=} \text{ halbe Zelle}$

Zunächst die Abbildung 1. Im Zentrum der Zone, bei $z=0$ und $z=1$, wurde einmal ein großer Elektronendichteunterschuß berechnet. Dieser resultiert aus der Fourierrechnung mit den F_{Al} . Setzt man für die F_{Al} die F_{Cu} ein, so ergibt sich an derselben Stelle ein Elektronendichteüberschuß. F_{Al} sowie F_{Cu} entstammen aus dem Probierv erfahren mit $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.392 \text{ \AA}$. Die Elektronendichteskala ist nicht relevant. Wichtig an den Kurven ist, daß beim Ursprung der Elementarzelle beide Kurven gegenläufig sind. Das bedeutet, da bei Null die Kupferkurve im positiven Bereich verläuft, daß sich hier die Kupferatome in der Zone angesammelt haben und die Aluminiumatome von ihnen ersetzt wurden. Das wird durch den Verlauf der Elektronendichtekurve für die Aluminiumatome im negativen Bereich unterstützt. Die außerhalb des Ursprungs weiterhin im positiven Bereich verlaufende Kupferkurve legt den Schluß nahe, daß auch in den Nachbarschichten noch Kupferatome zu finden sind. Dies wäre zwar in Einklang mit den Ergebnissen der Rechnungen des modifizierten Geroldmodells und den Weißenbergaufnahmen, es könnte aber auch nur ein Recheneffekt aufgrund der noch zu geringen Auflösung in der Elementarzelle sein. Alle weiteren Extrema in den Kurven der Abbildung 40 sind wohl auf Abbrucheffekte in der Fourierrechnung zurückzuführen. Die zu $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ gehörende Kurve der Messung mit $\lambda=1.392 \text{ \AA}$ sieht identisch aus.

In Abbildung 2 sind die Elektronendichten für die Messung mit $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ dargestellt. Die Struktur faktoren hierzu wurden ebenfalls mit der Differenzenmethode bestimmt. Hier sind die einzelnen Kurven in der Nähe des Zonen zentrums nicht entgegengesetzt sondern gleich. Der Grund dafür könnte sein, daß die Differenzenmethode nur für zwei, unter gleichen Voraussetzungen gemessene Datensätze, brauchbare Ergebnisse bringt. Wahrscheinlich ist bei $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ die Trennung der F_{Al} und F_{Cu} nicht vollständig gelungen.

24 Elektronendichte

Abbildung 2: Elektrondichtekurven für F_{Al} F_{Cu} $\lambda = 2.2896 \text{ \AA}$ F_{Cu} F_{Al} 0.5 $\hat{=}$ halbe Zelle

Da mit den einzelnen Strukturfaktoren keine weiteren Aussagen gemacht werden können, wurde noch die Elektronendichteverteilung mit den Gesamtstrukturfaktoren gerechnet. Sie bringen keine neuen Erkenntnisse. Im Zentrum der Zone ist wieder ein Maximum der Elektronendichte, rechts und links davon treten keine relevanten Maxima oder Minima mehr auf.

Um die Fouriersynthese etwas abzusichern, wurde noch der Meßpunkt $\lambda=0.5$ hinzugenommen (Münchener Messung). In Abbildung 3 ist das Ergebnis einer solchen Rechnung dargestellt. Die oben beschriebene Elektronendichtekurve ohne den Meßpunkt $\lambda=0.5$ sieht ähnlich aus, nur daß hier der gesamte Verlauf der Kurve etwas glatter ist. Die Rechnung mit den Gesamtstrukturfaktoren für die Chrommessung ist nicht mit den beiden für $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ und $\lambda=1.392 \text{ \AA}$ direkt vergleichbar. Es besteht jedoch eine gewisse Übereinstimmung. Auch hier ist, wie aus Abbildung 43 zu ersehen, ein ausgeprägtes Maximum im Zentrum der Zone zu erkennen. Der Unterschied liegt im unruhigeren Verlauf der Kurve zwischen den Maxima. Genauso wie bei den anderen beiden Wellenlängen tritt keine Veränderung ein, wenn der Meßpunkt $\lambda=0.5$ hinzugenommen wird. Deutlich glatter wird die Kurve, wenn man die Daten der Parallelmessung mit $\lambda=2.2896 \text{ \AA}$ im Bereich von $\lambda=0.1$ bis $\lambda=1.3$ dazunimmt (siehe Abbildung 4). Eine verbesserte Aussage über die Zonen ist damit jedoch auch nicht möglich.

Abschließend wurde statt der Strukturfaktoren in Gleichung (3) die Intensität selbst eingesetzt. Das heißt es wurde eine Pattersonrechnung durchgeführt. Die aus der Rechnung resultierenden Kurven sind, bis auf die Größe der Maxima, im Verlauf identisch mit den Elektronendichtekurven.

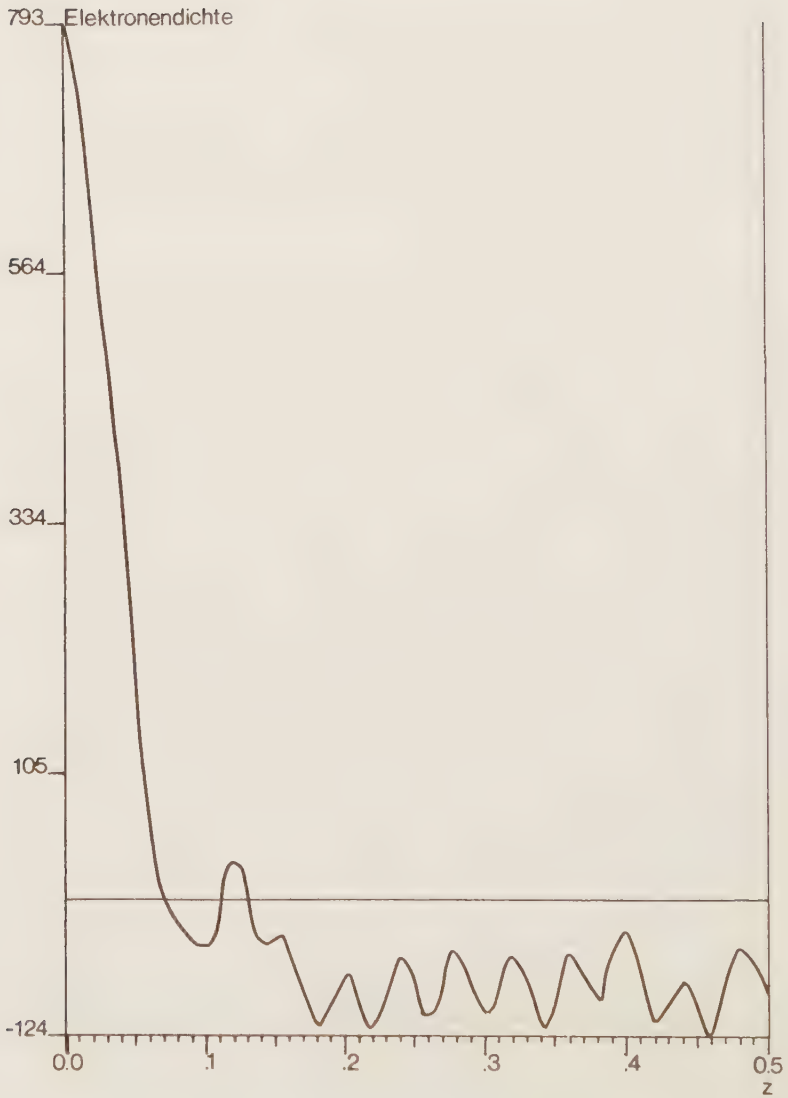


Abbildung 3: Elektronendichtekurve des Gesamtstrukturfaktors $\lambda = 1.392 \text{ \AA}$



Abbildung 4: Elektronendichtekurve des Gesamtstrukturfaktors $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$



Abbildung 5: Elektronendichtekurve des Gesamtstruktur-
faktors mit $\ell=0.1 - \ell=1.3$ zusätzlich
 $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$

Anhang GBibliographie

- (1) International Tables of Crystallography Vol. II, III
- (2) M. Hansen Constitution of Binary Alloys
Mac Graw-Hill Company INC London
- (3) G.D. Preston
Proc. Roy. Soc. A167, 526 (1938)
- (4) A. Guinier
Ann. Phys. 12, 161 (1931)
- (5) I.Y. Chan, H.G. Wilsdorf
Acta Metall. 29, 1221 (1981)
- (6) H. Jagodzinski, F. Laves
Z. Metallk. 40, 296 (1949)
- (7) I.A. Bagaryatskii
Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 77, 261 (1951)
- (8) V. Gerold Z. Metallk. 45, 593 (1954)
V. Gerold Acta Cryst. 11, 230 (1958)
- (9) K. Toman Acta Cryst. 10, 187 (1957)
- (10) V. Gerold Z. Metallk. 45, 599 (1954)
- (11) H. Jagodzinski Z. Metallk. 46, 491 (1955)
- (12) H. Jagodzinski Acta Cryst. 2, 201, 208, 298 (1949)
- (13) A. Guinier Solid St. Phys. 9, 293 (1959)
- (14) K. Toman Acta Cryst. 13, 60 (1960)
- (15) I.A. Bagaryatskii
Soviet Phys. Cryst. 4, 315 (1960)
- (16) K. Doi Acta Cryst. 13, 45 (1960)
- (17) D.R. James, G.L. Liedl
Acta Cryst. 18, 678 (1965)
- (18) D. Philipp Z. Krist. 132, 185 (1970)

- (19) H. Jagodzinski, D. Philipp
Acta Cryst. 26, 236 (1970)
- (20) J.P. Guillot, J. Grilhé
Acta Metall. 21, 1481 (1973)
- (21) J.P. Guillot, A. Dauge, J. Caisso
Acta Metall. 21, 1489 (1973)
- (22) A.Naudon, J. Delafond, A. Junqua, J. Mimault
J. Appl. Cryst. 11, 569 (1978)
- (23) X. Auvray, P. Georgopoulos, J.B. Cohen
Acta Metall. 29, 1061 (1981)
- (24) T. Abe, K. Myazaki, K.I. Hirano
Acta Metall. 30, 357 (1982)
- (25) J. Merlin, F. Fouquet, P. Merle, J.M. Pelletier,
G. Vigier Acta Metall. 28, 567 (1980)
- (26) S. Nourbakhsh, J. Nutting
Acta Metall. 28, 357 (1980)
- (27) E.S.U. Laine, E.J. Hiltunen, M.H. Heinonen
Acta Metall. 28, 1565 (1980)
- (28) P. Merle, F. Fouquet
Acta Metall. 29, 1919 (1981)
- (29) P. Merle, J. Merlin
Acta Metall. 29, 1929 (1981)
- (30) H. Tamler, O. Kanert, W.H.M. Alsen,
J.Th.M. de Hosson
Acta Metall. 30, 1523 (1982)
- (31) Y. Bouazra, F. Reynaud
Acta Metall. 32, 529 (1984)
- (32) F.K. La Goues, H.I. Aaronson
Acta Metall. 32, 1855 (1984)
- (33) J.M. Pelletier, G. Vigier, J. Merlin,
P. Merle, F. Fouquet, R. Borrelly
Acta Metall. 32, 1069 (1984)
- (34) O. Blaschko, G. Ernst, P. Fratzl,
M. Bernole, P. Auger
Acta Metall. 30, 547 (1982)

- (35) P. Prieto, B. Lengeler, D. Schwahn
Acta Metall. 32, 1439 (1984)
- (36) M.J. Buerger Kristallographie Walter de Gruyter
Berlin, New York (1977)
- (37) H. Jagodzinski persönliche Mitteilung (wird veröffentl.)
- (38) U. Bonse, K. Fischer
Nuclear INSTR. and Methods 190, 593 (1981)
- (39) W. Steurer Z. Krist. 162, 211 (1983)
- (40) D.T.Cromer J. Appl. Cryst. 16, 437 (1983)
- (41) W. Steurer, W. Adlhart
Acta Cryst. B39, 344 (1983)
- (42) W. Adlhart, C. Kalus, M. Herrmann Programm GL
- (43) A. Freund Anomalous X-Ray Scattering In Copper
edited by Ramaseshan Copenhagen:
Munksgaard (1975)
- (44) A. Guinier Acta Cryst. 5, 121 (1952)
- (45) J. Schneider Programm GERFIT
- (46) H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya
J. Appl. Cryst. 16, 653 (1983)
- (47) G. Sheldrick Programm SHELX-76
- (48) H. Krischner Einführung in die Röntgenfeinstruktur-
analyse Vieweg Braunschweig (1974)
- (49) W.C. Hamilton Statistics in Physical Science,
Ronald, New York (1964)
- (50) International Tables of Crystallography Vol IV
- (51) W.C. Hamilton Acta Cryst. 18, 502 (1965)

Anhang HAbbildungsverzeichnis

Abbildung	Seite
1 Phasendiagramm von Aluminium-Kupfer	6
2 Schematischer Intensitätsverlauf	8
3 Elektronenmikroskopische Aufnahme von G.P.-Zonen	9
4 Verteilung der G.P.-Zonen in einer Ebene nach Guillot	15
5 Von Auvray gemessenes Volumen	18
6 Zonenmodell nach Gerold	20
7 Modellrechnungen nach Gerold Modelle 4, 5 und 6 und die mit demselben Ansatz gerechneten Strukturfaktoren nach Philipp	22
8 Phasenbeziehung eines zentrosymmetrischen Kristalls mit einer Komponente	25
9a Phasenbeziehung für $F_{Cu}+F_{Al}>0$ zentrosymmetrisch ohne Einfluß von f''	26
9b Phasenbeziehung für $F_{Cu}+F_{Al}=0$ zentrosymmetrisch ohne Einfluß von f''	27
9c Phasenbeziehung für $F_{Cu}+F_{Al}<0$ zentrosymmetrisch ohne Einfluß von f''	27
10 Phasenbeziehung im azentrischen Fall	30
11a Kastenfunktion mit angedeuteten Verzerrungen	35
11b Kastenfunktion ohne Verzerrungen	35

Abbildung	Seite
12a Gemittelte Struktur mit G.P.-Zonen Kupfer auch außerhalb der zentralen Schicht	36
12b Inhalt der Kastenfunktion für G.P.-Zonen Kupfer auch außerhalb der zentralen Schicht	36
13a Verteilung der Zonen im Kristall mit Fernordnung	38
13b Teilaspekte zu Abbildung 13a	39
13c Verteilungsfunktion bei unendlicher Verdünnung der Zonen	40
14 Einfluß von f' auf den Gesamtstrukturfaktor des Geroldmodells 4 (Modellrechnungen)	45
15 Ansicht des Diffraktometer mit Monochromator und Monitorzähler	48
16 Ansicht des Diffraktometer in Richtung des Primärstrahls mit Hauptzählrohr	48
17 Ansicht des Zweikreisdiffraktometers der Arbeitsgruppe Fischer/Bonse am HASYLAB	49
18 Weißenbergaufnahme vom System Aluminium- Kupfer mit G.P.-I-Zonen	50
19 Unskalierte Meßkurven der 4 verschiedenen Münchner Messungen	64
20 Skalierte Meßkurven der 4 verschiedenen Münchner Messungen angepaßt bei $\lambda=0.5$	66
21 Intensitätskurve mit diffuser und Bragg- Streuung $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ (Intensität log.)	68
22 Intensität der diffusen Streuung bei $\lambda=1.276 \text{ \AA}$ (DESY-Messung)	69
23 Intensität der diffusen Streuung bei $\lambda=1.392 \text{ \AA}$ (DESY-Messung)	70

Abbildung	Seite
24 Differenz der Intensitäten für die Mes- sungen vom DESY $I_{\lambda_1}=1.276 \text{ \AA} - I_{\lambda_2}=1.392 \text{ \AA}$	71
25 Intensität der diffusen Streuung bei $\lambda=2.28962 \text{ \AA}$ (München)	72
26 Weißenbergaufnahme der 0. Schicht MoK_{α}	85
27 Weißenbergaufnahme der 2. Schicht MoK_{α}	86
28 Weißenbergaufnahme der 4. Schicht MoK_{α}	87
29 Einfluß der Reduzierung der Kupferatome in der 0. Schicht einer Zone (Modellrechnung)	89
30 Photometerkurve (11 $\bar{1}$) für $-1 \leq l \leq +1$ auf dem diffusen Streifen (nicht entzerrt)	94
31 Photometerkurve senkrecht über den dif- fusen Streifen bei (110) von Abb. 18	95
32 Photometerkurven der Filmaufnahmen aus Abb. 26 und 18 für (11 $\bar{1}$) mit $-1 \leq l \leq +1$	98
33 (004)-Reflex angepaßt mit GERFIT Geroldmodell 4	101
34 (002)-Reflex angepaßt mit GERFIT Geroldmodell 4	102
35 (002)-Reflex angepaßt mit GERFIT Geroldmodell 6	103
36 Schematischer Aufbau einer Guinier-Preston- Zone nach Gerold und Verfeinerungsergebnis	110
37 Verfeinerte Strukturfaktoren für Kupfer und Aluminium aus dem Differenzenverfahren $\lambda=1.276 \text{ \AA}$	125
38 Verfeinerte Strukturfaktoren für Kupfer und Aluminium aus dem Differenzenverfahren $\lambda=1.392 \text{ \AA}$	126

Abbildung	Seite
39 Verfeinerte Strukturfaktoren für Kupfer und Aluminium aus dem Differenzenverfahren $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$	127

Anhänge

B1 Divergenzen des AWD	134
B2 Ewaldkonstruktion	136
B3 Strahlengang der Meßapparatur (München)	137
B4 Schematisierte diffuse Streuung und Auflösungsvolumen	140
C1 Stützpunktraster im Kristall	142
F1 Elektronendichtekurven von F_{Cu} und F_{Al} $\lambda = 1.276 \text{ \AA}$	154
F2 Elektronendichtekurven von F_{Cu} und F_{Al} $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$	156
F3 Elektronendichte des Gesamtstrukturfaktors $\lambda = 1.392 \text{ \AA}$	158
F4 Elektronendichte des Gesamtstrukturfaktors $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$	159
F5 Elektronendichte des Gesamtstrukturfaktors $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$ mit zusätzlichen $\lambda = 0.1 - \lambda = 1.3$	160

Anhang ITabellenverzeichnis

Tabelle	Seite
1 Verwendete Wellenlängen	3
2 Modellvergleich Gerold, Toman	12
3 Ergebnisse von Guillot	16
4 Einfluß von f' auf die diffuse Intensität für verschiedene Kombinationen der Phasen	28
5 Masenabsorptionskoeffizienten	57
6 Gemittelte Absorptionsmessungen	58
7 Gemessene und gerechnete lineare Absorptionskoeffizienten	59
8 Mit G1-Programm angepasste Intensitäten	75
9 Berechnete $\sin \Theta/\lambda$ Werte	78
10 Atomformfaktoren der Reflexe für die einzelnen Elemente	79
11 f' und f'' Daten von verschiedenen Autoren	80
12 Gemessene und berechnete Intensitäten	81
13 Ergebnisse der Anpassung mit GERFIT	104
14 Ergebnisse der Chrommessung für die Aluminiumatome	112
15 Vergleich der R-Faktoren für die Senkrechtmessungen	113
16 Start- und Endwerte des R-Faktors	124

Anhang

A 1 Modelle 4, 5 und 6 von Gerold	133
-----------------------------------	-----

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Jagodzinski danke ich für die Anregung dieser Arbeit und die stete Unterstützung durch kritische und hilfreiche Diskussion.

Den Herren Dr. A. Naudon und Dr. J.P. Guillot, Frankreich, danke ich für die zur Verfügung gestellten Kristalle.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. K. Fischer und Prof. Dr. U. Bonse für die Meßzeit am HASYLAB in Hamburg.

Diese Arbeit wurde erst durch die Entwicklung des durchstimmbaren Monochromators von Herrn Dr. W. Steurer ermöglicht. Ihm, sowie meinen Kollegen T. Berthold und A. Belzner sei für die zahlreichen Hinweise und Diskussionen gedankt.

Herrn H. Huber und seinen Kollegen in der Werkstatt, sowie den Herren J. Cszisar und G. Hensel danke ich für den Bau und die Betreuung der zur Messung notwendigen Apparaturen.

Frau R. Wunderlich gebührt mein herzlicher Dank für die von Ihr angefertigten Grafiken. Bei Frau Hofgräff möchte ich mich für die angefertigten Reproduktionen bedanken.

Nicht zuletzt gilt der Dank meiner Frau, die durch ihr Verständnis und ihre Geduld diese Arbeit ermöglichte. Darin eingeschlossen sei auch der Dank an meine Eltern.

Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ja 15/35-4) gefördert.

Lebenslauf

Rolf Reiter, geboren am 13. März 1951 in
Gerstetten / Baden-Württemberg

1958-1962 Grundschule in Gerstetten

1963-1971 Hellenstein-Gymnasium in Heidenheim
mathematisch naturwissenschaftlicher Zweig

1971-1973 Wehrdienst in Leipheim

1973-1974 Studium der Chemie in Karlsruhe

1974-1977 Studium der Chemie an der Ludwig-
Maximilians Universität München
Abschluß mit dem Vordiplom

1977-1980 Studium des Faches Kristallographie/
Mineralogie an der Universität München und

1980 Abschluß mit der Diplomprüfung und der
Diplomarbeit über "Interferenzversuche mit
Hilfe von Umweganregungen".

1981-1982 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Kristallographie und Mineralogie der Univer-
sität München

1982-1985 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut
für Kristallographie und Mineralogie der
Universität München

ab. Jan. 1980 Anfertigung der vorliegenden Dissertation
unter Leitung von
Prof. Dr. Dr. h. c. H. Jagodzinski

